



UNIVERSIDAD NACIONAL DE LA PLATA

FACULTAD DE CIENCIAS EXACTAS

DEPARTAMENTO DE QUÍMICA

Tesis presentada para optar al Grado de Doctor de la Facultad de  
Ciencias Exactas

***“Estudios fotoquímicos y electrónicos de especies con  
interés atmosférico”***

Qco. Angélica Moreno Betancourt

Dirección

Prof. Dra. Rosana Mariel Romano

Codirección

Prof. Dr. Mauricio Federico Erben

La Plata - Argentina

Año 2014

El presente trabajo, desarrollado en el Centro de Química Inorgánica CEQUINOR, Departamento de Química, Facultad de Ciencias Exactas, Universidad Nacional de La Plata, bajo la dirección de la Prof. Dra. Rosana Mariel Romano y la codirección del Prof. Dr. Mauricio Federico Erben, constituye la Tesis Doctoral que elevo a consideración de las autoridades correspondientes para optar al título de Doctor de la Facultad de Ciencias Exactas.

A mi familia

## AGRADECIMIENTOS

---

Al padre celestial que me ha dado la vida y fortaleza para terminar esta etapa.

A mis padres que son mi motivo, inspiración y fuerza. Mi mamá que es mi motivo primordial de lucha diaria y a mi padre por ser mi guía espiritual.

A mi hermana Ana Fantasía a quién admiro enormemente y ha sabido sacar de mí lo mejor. Ha estado siempre ahí para tenderme la mano o darme un reto muy oportuno.

A mi hermanita chiquita Valentina por llenarme de felicidad con esa sonrisa encantadora y esos abrazos tan sinceros y llenos de amor inocente y puro.

Le agradezco especialmente a mi directora Dra. Rosana Mariel Romano, por haber creído en una persona extranjera y totalmente desconocida. Tuvo una paciencia infinita para guiarme siempre, además de una palabra o un silencio oportuno. Algunas veces le he agradecido pero nunca va a ser suficiente.

A Mauricio Federico Erben, ojalá existieran más personas en el mundo como él.

A Carlos Omar Della Védova por haberme abierto las puertas del CEQUINOR y de su casa, muchas gracias por seguirle abriendo las puertas a mis connacionales y compartir siempre sus conocimientos. Y por medio de Carlos, también le quiero dar las gracias a todos los profesores e integrantes del CEQUINOR que estuvieron ahí para escucharme y brindarme un consejo.

A mis compañeras del CEQUINOR que se volvieron más que amigas, así como también mis compañeras de terapia de grupo, somos confidentes en muchas cosas y estoy segura que un grupo tan lindo como el que formamos no existe en otro lugar, son las mejores.



Le agradezco a Luciana Juncal por haber sido más que mi amiga, una prima adoptiva que estuvo ahí todo el tiempo para escucharme y soportarme, me acompañó no solo intelectual sino moralmente.

Al Departamento de Química de la Facultad de Ciencias Exactas de la Universidad Nacional de La Plata.

Al Consejo Nacional de Investigaciones Científicas y Técnicas, CONICET y a la Agencia Nacional de Promoción Científica y Tecnológica, ANPCyT por el financiamiento durante todo mi doctorado.

A los diferentes laboratorios en el mundo que permitieron realizar medidas en sus instalaciones, en Alemania a la Bergische Universität Wuppertal, en Brasil al Laboratorio Nacional de Luz Sincrotrón, LNLS, y en China a la Academia de Ciencias de China, Beijing y a los profesores que acompañaron dichas medidas.

A la Argentina por ser un país tan generoso con los propios y con los extranjeros. Además de ofrecer educación gratuita para todo aquel que la quiera recibir, son un ejemplo a seguir. Me voy amando este hermoso país.

A todas las personas que me han acompañado en este camino y que me han enseñado cosas valiosas o a veces simplemente me regalaron una sonrisa o un buen momento.



---

## TABLA DE CONTENIDO

<b>INTRODUCCIÓN</b>	<b>1</b>
<b>1. TÉCNICAS EXPERIMENTALES Y COMPUTACIONALES</b>	<b>11</b>
1.1 Trabajo en líneas de vacío	11
1.2 Estructura general de un sistema de línea de vacío	11
1.3 Espectroscopia infrarroja con Transformada de Fourier (FTIR)	12
1.3.1 Celda de gases	13
1.4 Espectroscopia infrarroja acoplada a matrices de gases inertes	13
1.4.1 Sistema de refrigeración	13
1.4.2 Compartimiento o cámara para la muestra	14
1.4.3 Sistema de vacío	14
1.4.4 Controlador y sensor de la temperatura de la ventana	14
1.5 Espectroscopia Raman	15
1.6 Química computacional	16
1.6.1 Esquema general de trabajo	16
1.6.1.1 Cálculos NBO	17

<b>1.6.1.2 Cálculos OVGf</b>	<b>17</b>
<b>1.7 Generación de especies excitadas y especies iónicas</b>	<b>17</b>
<b>1.7.1 Fotoexcitación y fotoionización</b>	<b>18</b>
<b>1.7.1.1 Fotoexcitación</b>	<b>19</b>
<b>1.7.1.2 Fotoionización</b>	<b>19</b>
<b>1.7.2 Evolución de la especie excitada/ionizada</b>	<b>21</b>
<b>1.7.2.1 Fluorescencia de Rayos X</b>	<b>22</b>
<b>1.7.2.2 Ionización Auger</b>	<b>24</b>
<b>1.7.2.3 Movimiento nuclear en la escala de los femtosegundos</b>	<b>25</b>
<b>1.7.2.4 Explosión Coulómbica</b>	<b>26</b>
<b>1.7.2.5 Disociación ultra-rápida. Modelo de carozos equivalentes</b>	<b>27</b>
<b>1.7.2.6 Fotofragmentación</b>	<b>27</b>
<b>1.8 Estudios electrónicos</b>	<b>28</b>
<b>1.8.1 Espectroscopía Fotoelectrónica</b>	<b>28</b>
<b>1. 9 Radiación Sincrotrón</b>	<b>29</b>
<b>1.9.1 Características generales y equipamiento básico</b>	<b>29</b>
<b>1.9.2 Anillo de almacenamiento</b>	<b>29</b>
<b>1.9.3 Líneas de luz</b>	<b>30</b>
<b>1.9.4 Cámara experimental</b>	<b>31</b>
<b>1.9.5 Técnicas espectroscópicas</b>	<b>32</b>
<b>1.9.5.1 Espectros de Rendimiento Total de Iones (Total Ion Yield, TIY)</b>	<b>32</b>
<b>1.9.5.2 Espectros PEPICO (Photoelectron Photoion Coincidence)</b>	<b>32</b>

<b>1.9.5.3 Espectros PEPIPICO (Photoelectron Photoion Photoion Coincidence)</b>	33
<b>1.9.5.3.1 Mecanismos de disociación</b>	34
<b>1.10 Referencias bibliográficas</b>	37

## **COMPUESTOS ESTUDIADOS Y RESULTADOS**

### **Estudios de especies conteniendo la fórmula general X-SO<sub>2</sub>-Y**

<b>2. CLORURO DE PIROSULFURILO, ClSO<sub>2</sub>OSO<sub>2</sub>Cl</b>	40
<b>2.1 Introducción</b>	40
<b>2.2 Preparación</b>	42
<b>2.2.1 Preparación de trióxido de azufre, SO<sub>3</sub></b>	42
<b>2.3 Estudios teóricos</b>	46
<b>2.4 Estudios conformacionales</b>	47
<b>2.5 Estudios vibracionales</b>	51
<b>2.6 Aislamiento en matrices</b>	55
<b>2.7 Referencias bibliográficas</b>	65

<b>3. CLOROSULFONATO DE CLOROCARBONILO, ClC(O)OSO<sub>2</sub>Cl</b>	<b>67</b>
3.1 Introducción	67
3.2 Estudio de la reacción entre CCl <sub>4</sub> y SO <sub>3</sub> en fase condensada	69
3.3 Estudio de la reacción entre Cl <sub>2</sub> CO y SO <sub>3</sub> en fase condensada	71
3.4 Estudio de la reacción entre Cl <sub>2</sub> CO y SO <sub>3</sub> en fase gaseosa	72
3.5 Estudio de la reacción fotoquímica entre Cl <sub>2</sub> CO y SO <sub>3</sub> en fase gaseosa	72
3.6 Propiedades físicas del ClC(O)OSO <sub>2</sub> Cl	72
3.7 Estudios conformacionales del ClC(O)OSO <sub>2</sub> Cl	73
3.8 Estudios vibracionales	77
3.5.1 Reacción fotoquímica entre Cl <sub>2</sub> CO y SO <sub>3</sub> en fase gaseosa	81
3.9 Conclusiones	86
3.10 Referencias bibliográficas	86

**Estudios derivados de la utilización de luz Sincrotrón de especies  
conteniendo la fórmula general X-SO<sub>2</sub>-Y**

<b>4. ISOCIANATO DE FLUOROSULFONILO, FSO<sub>2</sub>NCO</b>	<b>90</b>
4.1 Introducción	90
4.2 Preparación	92
4.3 Estudios teóricos	93
4.4 Estudios derivados de la utilización de radiación sincrotrón	94

4.4.1 Región electrónica de valencia	94
4.4.2 Región electrónica de capa interna	99
4.4.2.1 Rendimiento total de iones (TIY)	99
4.4.2.2 Espectros PEPICO (Photoelectron photoion coincidence)	104
4.4.2.3 Espectros PEPIPICO (Photoelectron photoion photoion coincidence)	111
4.5 Referencias bibliográficas	126
 <b>5. ISOCIANATO DE CLOROSULFONILO, ClSO<sub>2</sub>NCO</b>	129
5.1 Introducción	129
5.2 Estudios teóricos	131
5.3 Estudios derivados de la utilización de radiación sincrotrón	133
5.3.1 Región electrónica de valencia	133
5.3.2 Región electrónica de capa interna	139
5.3.2.1 Rendimiento total de iones (TIY)	139
5.3.2.2 Espectros PEPICO (Photoelectron photoion coincidence)	145
5.3.2.3 Espectros PEPIPICO (Photoelectron photoion photoion coincidence)	150
5.4 Referencias bibliográficas	163
 <b>6. TRIFLUOROMETILSULFONATO DE CLOROCARBONILO, ClC(O)OSO<sub>2</sub>CF<sub>3</sub></b>	165

<b>6.1</b>	<b>Introducción</b>	<b>165</b>
<b>6.2</b>	<b>Preparación</b>	<b>167</b>
<b>6.3</b>	<b>Estudios teóricos</b>	<b>167</b>
<b>6.4</b>	<b>Estudios derivados de la utilización de radiación sincrotrón</b>	<b>170</b>
<b>6.4.1</b>	<b>Región electrónica de valencia</b>	<b>170</b>
<b>6.4.2</b>	<b>Región electrónica de capa interna</b>	<b>174</b>
<b>6.4.2.1</b>	<b>Rendimiento total de iones (TIY)</b>	<b>174</b>
<b>6.4.2.2</b>	<b>Espectros PEPICO (Photoelectron photoion coincidence)</b>	<b>180</b>
<b>6.4.2.3</b>	<b>Espectros PEPIPICO (Photoelectron photoion photoion coincidence)</b>	<b>185</b>
<b>6.5</b>	<b>Referencias bibliográficas</b>	<b>191</b>
<b>7.</b>	<b>CLORURO DE PIROSULFURILO, <math>\text{ClSO}_2\text{OSO}_2\text{Cl}</math></b>	<b>193</b>
<b>7.1</b>	<b>Espectro Fotoelectrónico (PES)</b>	<b>193</b>
<b>7.2</b>	<b>Estudios teóricos</b>	<b>197</b>
<b>7.3</b>	<b>Estudios derivados de la utilización de radiación sincrotrón</b>	<b>199</b>
<b>7.3.1</b>	<b>Región electrónica de valencia</b>	<b>199</b>
<b>7.3.2</b>	<b>Región electrónica de capa interna</b>	<b>203</b>
<b>7.3.2.1</b>	<b>Rendimiento total de iones (TIY)</b>	<b>203</b>
<b>7.3.2.2</b>	<b>Espectros PEPICO (Photoelectron photoion coincidence)</b>	<b>207</b>
<b>7.3.2.3</b>	<b>Espectros PEPIPICO (Photoelectron photoion photoion coincidence)</b>	<b>210</b>

<b>7.4 Referencias bibliográficas</b>	<b>219</b>
<b>8. CONCLUSIONES</b>	<b>221</b>
<b>Publicaciones derivadas de este trabajo de Tesis</b>	<b>236</b>





---

## INTRODUCCIÓN

Los procesos químicos que ocurren en la atmósfera son sumamente complejos debido a la diversidad de variables que intervienen. La química atmosférica, considerada como una ciencia aplicada, emplea metodologías y resultados provenientes de estudios desarrollados en otras áreas de la química, como espectroscopia, fotoquímica, cinética y estudios de mecanismos de reacciones orgánicas e inorgánicas, tanto en fase homogénea como heterogénea.<sup>1,2</sup>

La química de la atmósfera está determinada, en gran medida, por la interacción de las especies presentes con la radiación solar. La distribución espectral de la luz solar fuera de la atmósfera es constante, y se asemeja a la emisión de un cuerpo negro a temperaturas de aproximadamente 5900 K. En la atmósfera se producen procesos de absorción y dispersión de la luz, debido a la presencia de diferentes especies. Es por ello que la energía de la luz solar recibida durante las horas diurnas depende fundamentalmente de la altitud, y de otras variables como la composición química y efectos meteorológicos. Como puede verse en la Figura 1, en la tropósfera, que corresponde a altitudes menores que 10-15 km, incide radiación de  $\lambda > 290$  nm. A altitudes mayores aumenta la energía de la radiación solar incidente. La ionósfera, por ejemplo, es alcanzada por radiación ultravioleta de alta energía y Rayos X, que corresponde a radiación ionizante.<sup>2-3</sup> Resulta entonces fundamental, para comprender los procesos químicos que pueden ocurrir en la atmósfera, el estudio tanto de reacciones fotoquímicas como de la fotólisis de compuestos que pueden ser emitidos a la atmósfera o generados por reacciones químicas o fotoquímicas, empleando radiación de diferente energía. Si la radiación incidente es menor que el primer potencial de ionización de la

especie en estudio, las transformaciones fotoquímicas se producen a través de radicales libres, mientras que para energías incidentes ionizantes los procesos se inician con la fotoionización que conduce, en general, a la fotofragmentación de la molécula.

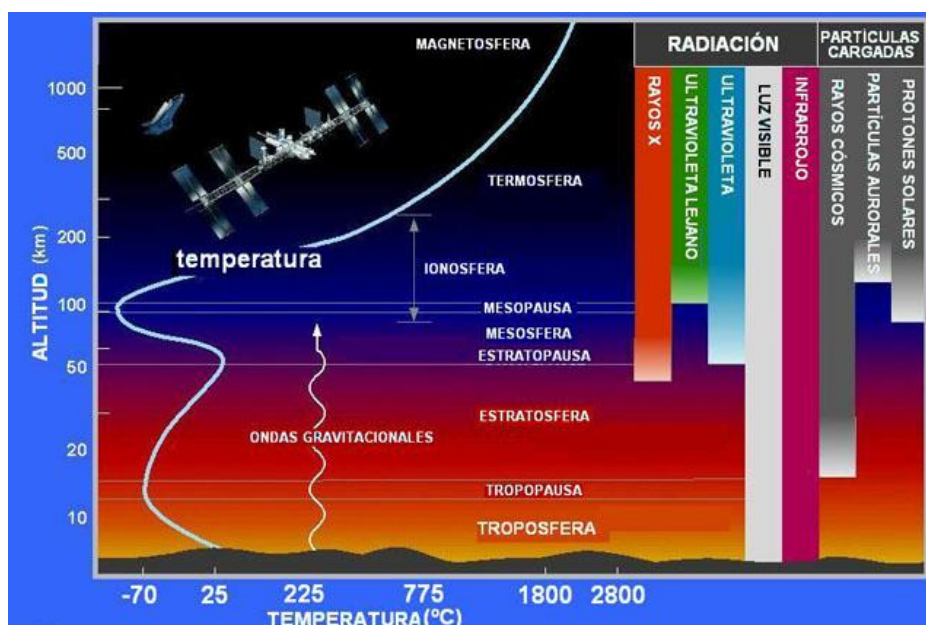


Figura 1. Profundidades de la penetración de la radiación solar en la atmósfera terrestre.

En los últimos años, el grupo de investigación en el que se llevó a cabo este trabajo de Tesis se ha dedicado al estudio de los mecanismos de reacción fotoquímica entre especies moleculares pequeñas, relevantes como componentes o contaminantes atmosféricos. Por ejemplo, se estudió la reacción fotoquímica en fase gaseosa entre  $\text{SO}_2$ ,  $\text{O}_2$  y  $\text{Cl}_2$  y se propuso el mecanismo de reacción sobre la base del aislamiento e identificación de los productos formados.<sup>4</sup> Algunos de los productos principales formados en esta reacción fueron moléculas del tipo  $\text{ClSO}_2(\text{OSO}_2)_n\text{Cl}$ , con  $n = 1, 2$ , junto con el peróxido  $\text{ClSO}_2\text{OOSO}_2\text{Cl}$ , desconocido hasta ese momento. Mientras que los compuestos del tipo  $\text{ClSO}_2(\text{OSO}_2)_n\text{Cl}$  son térmica y fotoquímicamente ( $\lambda > 200 \text{ nm}$ ) estables, se encontró que el peróxido tiene un tiempo de vida media de unos 15 minutos en fase gaseosa a baja presión, descomponiéndose en  $\text{SO}_3$  y  $\text{Cl}_2$ . De esta manera, la reacción fotoquímica completa incluyendo los productos de descomposición puede ser interpretada como la

oxidación, catalizada por cloro, de  $\text{SO}_2$  a  $\text{SO}_3$ . Otros autores<sup>5</sup> han propuesto que esta reacción puede jugar un importante rol en la química atmosférica, particularmente en regiones de altas concentraciones de  $\text{Cl}_2$  y  $\text{SO}_2$ . Fue también sugerido que los procesos fotoquímicos estudiados permitirían explicar el inesperadamente bajo contenido de oxígeno en la estratósfera de Venus.

Recientemente se ha comenzado el estudio de reacciones fotoquímicas entre etenos halogenados (sustancias comúnmente empleadas en actividades industriales y por lo tanto plausibles de ser encontradas como contaminantes atmosféricos) y diferentes componentes di y triatómicos como  $\text{O}_2$  y  $\text{SO}_2$ . Reacciones fotoquímicas en fase gaseosa y en matrices de gases inertes son monitoreadas in-situ por métodos espectroscópicos, lo que permite la detección no solo de productos estables sino también de intermediarios reactivos.

El  $\text{SO}_2$  es el compuesto conteniendo azufre que más se emite a la atmósfera, proveniente de diferentes fuentes. La emisión antropogénica puede considerarse alrededor de un 70 %, mientras que el resto proviene del plancton oceánico, las erupciones volcánicas y la quema de biomasa.<sup>6</sup> El efecto de los halógenos en la atmósfera también ha sido ampliamente estudiado. Se ha sugerido que la presencia de átomos de cloro en la estratósfera, provenientes fundamentalmente de compuestos clorofluorocarbonados, es responsable del ciclo catalítico de la destrucción del ozono. Además, ante la ausencia de mecanismos de destrucción de estas especies cloradas en la tropósfera, se espera que las mismas alcancen las capas superiores (como la estratósfera) en las que, al ser expuestas a radiación UV, generan átomos de cloro, altamente reactivos.<sup>2</sup>

La utilización de radiación sincrotrón para estudios relacionados con la química atmosférica es de fundamental importancia, ya que el espectro de emisión de luz sincrotrón simula el de la radiación solar.<sup>7</sup> Por ejemplo, para determinar el tiempo de vida medio de una especie molecular sometida a radiación UV, lo que regula su efectividad tanto como gas de efecto invernadero y como sustancia responsable de la destrucción de ozono, es necesario el conocimiento del espectro de absorción de la especie. En este sentido, pueden mencionarse los estudios

realizados sobre el sulfuro de dimetilo,  $(\text{CH}_3)_2\text{S}$ , considerado el compuesto conteniendo azufre más abundante en equilibrio con el agua de mar, y que cumple un rol muy importante en el ciclo global del azufre. A partir de las secciones de fotoabsorción medidas utilizando radiación sincrotrón se calcularon las velocidades de fotólisis de esta especie, en pasos de 1 km de altitud, desde la superficie terrestre hasta la estratopausa (50 km).<sup>8</sup> Estudios más complejos, que involucran reacciones fotoquímicas sobre hielos atmosféricos, han permitido proponer nuevos mecanismos de reacción, que no fueron observados en fase gaseosa. Como ejemplo puede mencionarse el trabajo realizado sobre la evolución fotoquímica de  $\text{ClOCl}$  sobre la superficie de hielos empleando radiación sincrotrón.<sup>9</sup> Como se mencionó anteriormente, estudios de fotoionización y fotofragmentación empleando radiación sincrotrón resultan indispensables para la comprensión de los procesos químicos que pueden ocurrir en la ionósfera, región sometida a luz solar ionizante.<sup>7</sup>

La determinación de las propiedades electrónicas de los sistemas estudiados es de importancia fundamental para la interpretación de las reactividades de las especies. Sólo para mencionar un ejemplo, una especie que ha merecido mucha atención es el hexafluoruro de azufre,  $\text{SF}_6$ , principalmente debido a su potente efecto como gas invernadero. Los trabajos reportados utilizando radiación sincrotrón acerca de esta especie son numerosos,<sup>10-13</sup> algunos de ellos son considerados fundacionales respecto de estudios de fotoionización.<sup>14,15</sup> Íntimamente relacionado con la anterior especie, se encuentra la molécula  $\text{SF}_5\text{CF}_3$ , cuya presencia en la atmósfera fue detectada hace algo más de una década.<sup>16</sup> El origen del compuesto es antropogénico, cuya fuente es probablemente la reacción de radicales  $\text{SF}_5\cdot$  y  $\text{CF}_3\cdot$ , generado en equipamientos de alto voltaje que utilizan  $\text{SF}_6$  como fluido dieléctrico, con radicales  $\text{CF}_3\cdot$  en las superficies de fluoropolímeros. El espectro de infrarrojo y la estabilidad química de la especie sugirieron inmediatamente su potencial efecto en el fenómeno de calentamiento global.  $\text{SF}_5\text{CF}_3$  posee la más alta fuerza radiativa por molécula comparado con cualquier otra especie encontrada en la atmósfera terrestre. A partir de estos estudios se

despertó un interés muy grande por esta especie tan inusual, especialmente acerca de las propiedades que afectan su rol en la atmósfera terrestre. ¿Cuáles son las posibles rutas de eliminación para especie? Pueden los rayos UV removerla vía fotólisis, o el enlace S-C es suficientemente fuerte para sobrevivir aún a niveles de la estratósfera?

Utilizando radiación sincrotrón en el rango 12-25 eV, pudo determinarse la energía de disociación de enlace  $D^0(\text{SF}_5\text{-CF}_3) = 3,86 \pm 0,44$  eV ( $372 \pm 42$  kJ/mol).<sup>17</sup> La significancia atmosférica de este valor es que el enlace S-C es fuerte, siendo poco probable que sea disociado por fotólisis UV (200-400 nm) en la estratósfera. Experimentos subsecuentes mostraron que el proceso predominante que remueve esta especie de la atmósfera terrestre está asociado con la captura de electrones (alta afinidad electrónica) en la mesósfera y posterior disociación del anión  $\text{SF}_5\text{CF}_3^-$ . De esta manera, los procesos de transporte primarios de difusión y convección hacia la mesósfera determinan la vida media de la especie, estimada en 1000 años.<sup>18</sup>

En los últimos años el grupo de investigación en el que se desarrolló este trabajo de Tesis comenzó con el estudio de las propiedades electrónicas de compuestos moleculares pequeños mediante la combinación de resultados provenientes de la espectroscopia fotoelectrónica (PES) y estudios de fotoionización y fotofragmentación realizados utilizando radiación sincrotrón de distintas energías para la excitación y técnicas de coincidencia de electrones y iones para la detección. La conjunción de estas dos espectroscopias, complementada por estudios teóricos, ha resultado una herramienta poderosa para la interpretación de la estructura de electrones de valencia.<sup>19</sup>

Los estudios llevados a cabo en esta Tesis Doctoral se encaminaron en la preparación y estudio de las propiedades de compuestos conteniendo grupos  $\text{SO}_x$  ( $x = 1, 2, 3$ ) y átomos de halógenos. Con el fin de cumplir este objetivo, se comenzó con la obtención química de aquellos compuestos de fórmula general  $\text{YSO}_x$  ( $Y =$  halógeno,  $x = 1, 2$ ), para posteriormente ser aislados, purificados y caracterizados.

Se llevaron a cabo estudios empleando espectroscopias vibracionales (IR, Raman y FTIR de especies aisladas en matrices de gases inertes a temperaturas criogénicas). Estas técnicas experimentales permitieron obtener una descripción muy detallada de las propiedades conformacionales y vibracionales de las especies estudiadas. Se realizaron estudios empleando espectroscopía fotoelectrónica y metodologías derivadas del uso de radiación sincrotrón como técnicas de detección de electrones y iones en coincidencia y espectros de rendimiento total de iones para las capas internas de las moléculas. Se realizaron diversos estudios fotoquímicos entre especies con interés atmosférico. Todos estos sistemas fueron estudiados computacionalmente empleando métodos *ab initio* y la teoría de los funcionales de la densidad.

Este trabajo de Tesis fue desarrollado principalmente en las instalaciones del Centro de Química Inorgánica, CEQUINOR, "Dr. Pedro J. Aymonino" en la ciudad de La Plata, el cual depende de la Facultad de Ciencias Exactas de la Universidad Nacional de La Plata, UNLP y del Consejo Nacional de Investigaciones Científicas y Técnicas, CONICET, Argentina. El estudio de los procesos de fotofragmentación, fotoionización y fotoexcitación de las moléculas utilizando radiación sincrotrón se llevó a cabo en el Laboratorio Nacional de Luz Sincrotrón, LNLS, ubicado en la ciudad de Campinas, Sao Paulo, Brasil. Los resultados presentados en este trabajo de Tesis son producto de 5 turnos de medida en dicho laboratorio, otorgados en el marco del proyecto "Photoexcitation, photoionization and photofragmentation studies of molecules with atmospheric interest" dirigido por la Dra. Rosana Romano, en los cuales fueron utilizadas dos líneas de luz, la línea Toroidal Grating Monochromator (TGM) y la línea Spherical Grating Monochromator (SGM). El estudio de las propiedades electrónicas en la región de valencia mediante espectros fotoelectrónicos fue llevado a cabo en colaboración con el Prof. Dr. Maofa Ge de la Academia de Ciencias China, Beijing. Algunos de los resultados presentados en este trabajo fueron realizados durante dos estadías de la Dra. Rosana Romano en la Bergische Universität Wuppertal, Alemania, en los laboratorios del Prof. Helge Willner.

El cuerpo del trabajo fue dividido en 7 capítulos. El primer capítulo resume las técnicas experimentales y teóricas, describiendo las herramientas utilizadas para el desarrollo del trabajo de Tesis: la técnica de matrices, los métodos en los que se utiliza radiación sincrotrón, la espectroscopia fotoelectrónica y los cálculos computacionales empleados.

Los capítulos siguientes contienen los resultados de este trabajo de Tesis. El estudio de las especies químicas conteniendo el grupo  $\text{XSO}_2$  (X = halógeno) fue dividido en tres grupos. Se inició, en el Capítulo 2, con el estudio del cloruro de piro-sulfurilo,  $\text{ClSO}_2\text{OSO}_2\text{Cl}$ . El segundo grupo se compone de los compuestos de la familia  $\text{ClC}(\text{O})\text{OSO}_2\text{X}$  (X = Cl,  $\text{CF}_3$ ) (capítulos 3 y 6) y el tercer grupo estudia compuestos del tipo  $\text{XSO}_2\text{NCO}$  (X = Cl, F) (capítulos 4 y 5).

Los estudios realizados para el cloruro de piro-sulfurilo consisten en la elucidación conformacional y estructural; la técnica de matrices de gases inertes a bajas temperaturas acoplado a un dispositivo de variación de la temperatura fue utilizada con la finalidad de observar los cambios conformacionales causados por la variación de la temperatura. También se determinaron las propiedades electrónicas de la región de valencia de la molécula utilizando la técnica de espectroscopia fotoelectrónica y se pudo determinar la dinámica de fragmentación inducida por fotones en la región de ultravioleta de vacío. Esto fue posible mediante el empleo de técnicas derivadas de la radiación sincrotrón, como espectros de tiempo de vuelo y de rendimiento total de iones con la variación de la energía de ionización.

En el siguiente grupo, compuesto por moléculas de fórmula general  $\text{ClC}(\text{O})\text{OSO}_2\text{X}$ , se estudió teórica y experimentalmente el compuesto clorosulfonato de clorocarbonilo, que hasta la fecha no cuenta con reportes en la literatura. Los resultados se presentan en el capítulo 3. Esta especie fue preparada inicialmente por la reacción entre  $\text{CCl}_4$  y  $\text{SO}_3$ , y posteriormente por la reacción entre  $\text{Cl}_2\text{CO}$  y  $\text{SO}_3$ , lo que posibilitó por un lado la obtención del compuesto con un rendimiento muy elevado y por otro probar el mecanismo propuesto para la primera reacción. Se midieron los espectros IR y Raman, los que fueron interpretados con la ayuda

de cálculos teóricos. También se realizaron estudios fotoquímicos en fase gas con el interés de dilucidar los mecanismos de reacción. En el capítulo 6 se presentan los resultados del estudio del compuesto trifluorometilsulfonato de clorocarbonilo,  $\text{ClC(O)OSO}_2\text{CF}_3$ , empleando radiación sincrotrón. Se obtuvieron los espectros Total Ion Yield, PEPICO y PEPIPCO, con los cuales se dedujeron los principales mecanismos derivados de la fotoionización de la molécula.

Finalmente el estudio de compuestos conteniendo la fórmula general  $\text{XSO}_2\text{NCO}$  se basó en el estudio del isocianato de clorosulfonilo,  $\text{ClSO}_2\text{NCO}$ , y el isocianato de fluorosulfonilo,  $\text{FSO}_2\text{NCO}$ . Estas dos especies fueron estudiadas con técnicas derivadas de la ionización con luz sincrotrón. Los espectros Total Ion Yield, PEPICO y PEPIPCO fueron medidos, lo que posibilitó la propuesta de los principales mecanismos de fotofragmentación de estas moléculas.

Todos los compuestos estudiados en esta Tesis fueron obtenidos por síntesis química, como se detalla en cada uno de los capítulos correspondientes, a excepción del  $\text{ClSO}_2\text{NCO}$ , que es comercialmente accesible. Se optimizó además la obtención de trióxido de azufre, compuesto que fue ampliamente utilizado en este trabajo.

Por último, se plantean las conclusiones generales del presente trabajo.

## Referencias bibliográficas

1. Seinfeld, J. H.; Pandis, S. N. *Atmospheric Chemistry and Physics: From Air Pollution to Climate Change*, Wiley, New York, **1998**.
2. Finlayson-Pitts, B. J.; Pitts J. N. *Chemistry of the Upper and Lower Atmosphere*; Academic Press: San Diego, CA, **2000**.
3. Ravishankara, A. R. Introduction: Atmospheric Chemistry-Long-Term Issues. *Chem. Rev.* **2003**, 103, 4505-4508.
4. Romano, R. M.; Della Védova, C. O. Beckers, H.; Willner, H. Photochemistry of  $\text{SO}_2/\text{Cl}_2/\text{O}_2$  gas mixtures: synthesis of the new peroxide  $\text{ClSO}_2\text{OOSO}_2\text{Cl}$ . *Inorg. Chem.* **2009**, 48, 1906-1910.



5. Demore, W. B.; Leu, M.-T.; Smith, R. H.; Yung, Y. L. Laboratory studies on the reactions between Chlorine, Sulfur Dioxide, and Oxygen: Implications for the Venus Stratosphere. *Icarus*. **1985**, 63, 347-353.
6. Stevenson, D. S.; Johnson, C. E.; Collins, W. J.; Derwent, R. G. The Atmospheric Sulphur Cycle and the role of Volcanic SO<sub>2</sub>. *J. Geol. Soc.* **2003**, 213(1), 295-305.
7. Mason, N. J.; Dawes, A.; Mukerji, R.; Drage, E. A.; Vasekova, E.; Webb, S. M.; Limão-Vieira, P. Atmospheric chemistry with synchrotron radiation. *J. Phys. B: At. Mol. Opt. Phys.* **2005**, 38, S893-S911
8. Limão-Vieira, P.; Eden, S.; Kendall, P. A.; Mason, N. J.; Hoffmann, S. V. High resolution VUV photo-absorption cross-section for dimethylsulphide, (CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>S. *Chem. Phys. Lett.* **2002**, 366, 343-349.
9. Lazendorf, E. J.; Kummel, A. C. Photodissociation of condensed films of chlorine dioxide. *Geophys. Res. Lett.* **1996**, 23, 1521-1524.
10. Eland, J. H. D. New coincidence techniques to study valence double photoionisation. *J. Electron Spectrosc. Rel. Phenom.* **2000**, 112, 1-8.
11. Ueda, K. Decay and dissociation dynamics of core-excited polyatomic molecules. *J. Electron Spectrosc. Rel. Phenom.* **1998**, 88-91, 1-8.
12. Yench, A. J.; Thompson, D. B.; Cormack, A. J.; Cooper, D. R.; Zubek, M.; Bolognesi, P.; King, G. C. Threshold photoelectron spectroscopy of SF<sub>6</sub>. *Chem. Phys.* **1997**, 216, 227-235.
13. Kivimaki, A.; Álvarez Ruiz, J.; Erman, P.; Hatherly, P.; Melero García, E.; Rachlew, E.; Rius i Riu, J.; Stankiewicz. An energy resolved electron-ion coincidence study near the S 2p thresholds of the SF<sub>6</sub> molecule. *J. Phys. B: At. Mol. Opt. Phys.* **2003**, 36, 781-791.
14. Eland, J. H. D. The dynamics of three-body dissociations of dications studied by the triple coincidence technique PEPIICO. *Mol. Phys.* **1987**, 61, 725-745.
15. Frasinski, L. J.; Stankiewicz, M.; Randall, K. J.; Hatherly, P. A.; Codling, K. Dissociative photoionisation of molecules probed by triple coincidence; double time-of-flight techniques. *J. Phys. B: At. Mol. Phys.* **1986**, 19, L819-L824.

16. Sturges, W. T.; Wallington, T. J.; Hurley, M. D.; Shine, K. P.; Sihra, K.; Engel, A.; Oram, D. E.; Penkett, S. A.; Mulvaney, R.; Brenninkmeijer, C. A. M. A Potent Greenhouse Gas Identified in the Atmosphere: SF<sub>5</sub>CF<sub>3</sub>. *Science*. **2000**, 289, 611-613.
17. Abdulla, H. I.; El-Bermani, M. F. Infrared studies of tautomerism in 2-hydroxypyridine 2-thiopyridine and 2-aminopyridine. *Spectrochim. Acta*. **2001**, 57, 2659-2671.
18. Marklund, A.; Andersson, B.; Haglund, P. Organophosphorus Flame Retardants and Plasticizers in Swedish Sewage Treatment Plants. *Environ. Sci. Technol.* **2005**, 39, 7423-7429.
19. Geronés, M.; Downs, A. J.; Erben, M. F.; Ge, M. F.; Romano, R. M.; Yao, L.; Della Védova, C. O. HeI Photoelectron and Valence Synchrotron Photoionization Studies of the Thioester Molecule CH<sub>3</sub>C(O)SCH<sub>3</sub>: Evidence of Vibronic Structure. *J. Phys. Chem. A*. **2008**, 112, 5947-5953.

Capítulo

**1**

---

**TÉCNICAS EXPERIMENTALES Y COMPUTACIONALES**

En este capítulo se describirán brevemente las técnicas experimentales y metodologías empleadas en las investigaciones que se llevaron a cabo en esta Tesis Doctoral. Una descripción más detallada puede encontrarse en diferentes trabajos de Tesis desarrollados con anterioridad en el grupo de investigación en el que se realizó este trabajo.

**1. 1. Trabajo en líneas de vacío**

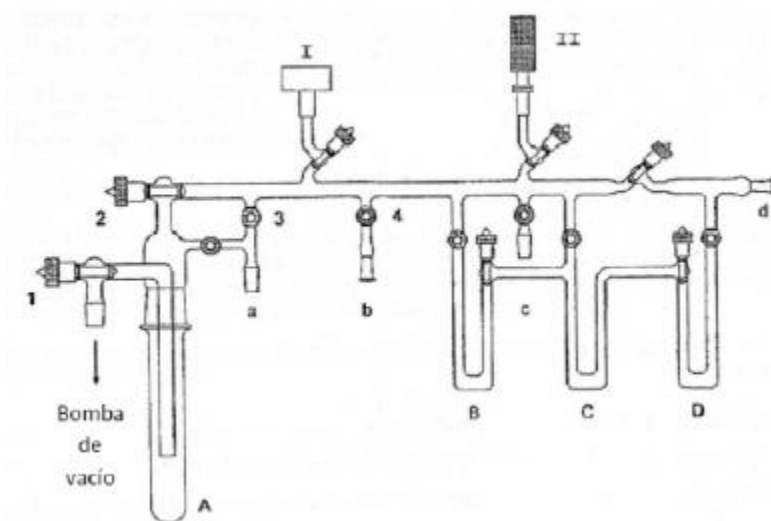
Desde hace muchos años se vienen realizando diversas labores de síntesis experimental en sistemas de línea de vacío. La principal razón para usar estos sistemas es la posibilidad de trabajo sin oxígeno, agua o dióxido de carbono. Estos sistemas permiten obtener un ambiente experimental controlado, además de trabajar de manera segura con compuestos inestables en condiciones atmosféricas o de elevada toxicidad.

El trabajo experimental en línea de vacío fue realizado en los laboratorios del CEQUINOR, en donde se trabajó con dos líneas de vacío de características similares. La versatilidad de estas líneas permitió realizar destilaciones trampa a trampa para lograr la purificación de los compuestos, trasvasado de reactivos, carga de celdas para medir espectros IR, carga de balones para medidas de matrices, sellado de tubos con muestra al vacío, entre otros.

**1. 2. Estructura general de un sistema de línea de vacío**

En uno de los extremos de la línea de vacío se ubica una bomba mecánica para generar un vacío aproximado de  $10^{-2}$  mbar, seguida de una trampa enfriada

generalmente con nitrógeno líquido para proteger la bomba mecánica de cualquier material volátil. Posteriormente se encuentra un tubo de vidrio lo suficientemente grueso para soportar altas y bajas presiones. Las líneas cuentan con varias salidas y diferentes estándares a los cuales se puede conectar el material de vidrio necesario. También cuentan con llaves Young que están especialmente diseñadas para soportar altas presiones y contacto con materiales corrosivos. Con el fin de conocer la presión de trabajo y las diferencias de presiones, se utilizaron diferentes manómetros, según el rango de presión a medir.



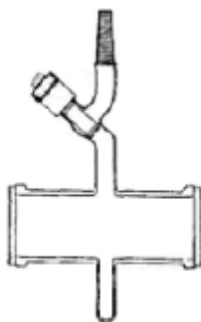
**Figura 1.1.** Esquema de una línea de vacío.

### 1. 3. Espectroscopia infrarroja con Transformada de Fourier (FTIR)

Los espectros FTIR medidos en este trabajo de Tesis se realizaron utilizando dos espectrofotómetros. El primero, de marca Bruker modelo Equinox 55, equipado con un detector DLATGS (Sulfato de Triglicina Deuterado dopado con L-Alanina) para el intervalo entre  $4000$  a  $400\text{ cm}^{-1}$  y con otro espectrofotómetro, de marca Thermo-Nicolet modelo Nexus provisto de dos detectores, uno criogénico MCTB (Mercurio Cadmio Teluro tipo B) para el intervalo de medida  $4000$  a  $400\text{ cm}^{-1}$  y el otro de DTGS (Sulfato de Triglicina Deuterada) para el intervalo de  $600$  a  $100\text{ cm}^{-1}$ . Este espectrómetro puede operar con una resolución de hasta  $0,125\text{ cm}^{-1}$ , lo que resulta de gran utilidad para las medidas de matrices, como se verá más adelante.

### **1. 3. 1. Celda de gases**

La medida de los espectros FTIR en fase gaseosa se realizó en celdas con diferente camino óptico, de 10 y 17 cm de longitud, equipadas con ventanas de silicio, KBr o CsI. El esquema general de una celda se muestra en la Figura 1.2.



**Figura 1.2.** Celda para medir espectros IR en fase gaseosa.

Para la realización de experiencias fotoquímicas se utilizó una celda en forma de cruz, que permite la medida de un espectro IR en forma simultánea a la irradiación. Además de las 2 ventanas de una material transparente al IR, la celda posee otras 2 ventanas, perpendiculares a las primeras, de cuarzo. Esta celda puede también utilizarse para la medida del espectro UV-visible.

### **1. 4. Espectroscopia infrarroja acoplada a matrices de gases inertes**

El equipo de matrices del CEQUINOR consta de las siguientes partes:

#### **1. 4. 1. Sistema de refrigeración**

Se trata un criostato que emplea helio gaseoso como refrigerante para lograr temperaturas cercanas a los 10 K. Es un sistema de ciclo cerrado que utiliza el principio de Joule Thomson.

#### **1. 4. 2. Compartimiento o cámara para la muestra**

Se trata de un compartimiento aislado en vacío que en su interior posee una ventana de yoduro de cesio, CsI, la cual es enfriada mediante el sistema de refrigeración. La muestra contenida en un balón junto con un gas inerte (argón en este caso), es depositada sobre la ventana mediante la realización de varios pulsos o pequeños depósitos y posteriormente se miden espectros IR.

#### **1. 4. 3. Sistema de vacío**

La cámara es mantenida en vacío mediante una bomba difusora de aceite acoplada a una bomba rotatoria. El vacío requerido para las medidas debe mantenerse por debajo de  $10^{-6}$  torr. Para evitar contaminaciones por el aceite de la bomba difusora se sitúa una trampa de nitrógeno líquido entre la cámara y dicha bomba.

#### **1. 4. 4. Controlador y sensor de la temperatura de la ventana**

El sensor de temperatura del equipo de matrices utilizado permite además de la medida de temperatura, hacer rampas de temperatura y experimentos de recocido.

También fue utilizado un equipo de matrices ubicado en el departamento de Química Inorgánica de la Bergische Universität en Wuppertal. Este sistema de matriz funciona bajo la técnica de depósito continuo, que consiste en la deposición de la muestra mediante un flujo continuo muy pequeño, controlado mediante una válvula aguja. El dispositivo consta de un tubo de cuarzo con un diámetro interno de 4 mm y un orificio al final de la trayectoria de 1 mm de diámetro. El calentamiento se efectuó mediante la aplicación de corriente sobre un alambre de tungsteno que se enrolló alrededor de los 20 mm de longitud finales en el tubo de cuarzo. Los espectros FTIR en esta matriz se realizan por reflectancia en vacío, en un espectrofotómetro Bruker IFS 66v/S, con un detector MCT. En este equipo se llevaron a cabo experiencias de pirólisis, que consisten en el calentamiento en vuelo de la muestra previo a su deposición sobre la superficie fría. Esta técnica permitió el estudio de equilibrios conformacionales.



**Figura 1.3.** Fotografía del equipo de matrices acoplado al espectrofotómetro IR.

### 1. 5. Espectroscopia Raman

Los espectros Raman en fase líquida fueron medidos con un espectrómetro Raman marca Bruker modelo RFS 100/S FT-Raman que utiliza una fuente de excitación láser de Nd:YAG, marca ADLAS, DPY 301 con emisión de radiación de longitud de onda de 1064 nm, con potencia variable y un máximo de 500 mW. Las muestras se midieron con una resolución típica de  $4\text{ cm}^{-1}$ , en tubos de vidrio de 6 mm de diámetro externo. También se realizaron medidas en un equipo Raman Horiba Jobin Ivon T64000, que posee un triple monocromador y dos láseres multilíneas de alta potencia de Ar y Kr. La detección se realiza con un detector CCD (*Charge Coupled Device*) criogénico, enfriado con nitrógeno líquido a  $-134\text{ }^{\circ}\text{C}$ .



**Figura 1.4.** Fotografía del equipo Raman Horiba Jobin Ivon.

## **1. 6. Química computacional**

Desde hace un tiempo la química computacional se ha establecido como una herramienta de valiosa ayuda para la interpretación de resultados experimentales que además se está constituyendo en sí misma como un área de investigación independiente en crecimiento.

Los estudios realizados en este trabajo de Tesis se llevaron a cabo con el programa Gaussian 03.<sup>1</sup> Se utilizaron principalmente métodos *ab initio* y de la teoría de los funcionales de la densidad (DFT). También se recurrió al programa Gaussview<sup>2</sup> para visualizar en forma gráfica algunos resultados.

### **1. 6. 1. Esquema general de trabajo**

El esquema de trabajo fue el siguiente: En primer lugar se buscaron las estructuras de mínima energía. Dependiendo del caso en estudio, esta búsqueda se



realizó a través del cálculo de curvas de energía potencial, optimizando la energía de la molécula para valores fijos de un parámetro, en general un ángulo de torsión, o mediante el cálculo de superficies de energía potencial, obtenidas por la variación simultánea de dos ángulos de torsión.

Una vez obtenidas las estructuras correspondientes a mínimos de energía, se calcularon los parámetros geométricos de los distintos confórmeros por la relajación simultánea de todos los parámetros. Se calcularon posteriormente los espectros vibracionales teóricos para cada confórmero, IR y Raman, lo que permitió realizar una asignación precisa de los modos vibracionales normales. Los valores teóricos obtenidos fueron comparados con los espectros experimentalmente.

#### **1. 6. 1. 1. Cálculos NBO (Orbitales Naturales de Enlace)**

Se realizan con el fin de estudiar las poblaciones de los orbitales naturales de enlace, NBO. Se basa en el modelo de Lewis usando un conjunto de orbitales naturales enlazantes óptimos. Esto hace posible utilizar los conceptos tradicionales de enlace químico tales como la hibridación,, la polarización, las interacciones entre pares de electrones localizados y el solapamiento espacial de los orbitales atómicos en el entorno molecular.

#### **1. 6. 1. 2. Cálculos OVGF (Funciones de Valencia de Green)**

Se realizaron cálculos de las funciones de Green, OVGF (Outer Valence Green's Function) y del método parcial del tercer orden (P3). Ambas técnicas fueron de ayuda para la predicción de los potenciales de ionización y las afinidades electrónicas, útiles para la interpretación de las medidas realizadas por espectroscopia fotoelectrónica.

### **1. 7. Generación de especies excitadas y especies iónicas**

A continuación se describen los aspectos teóricos más importantes de la estructura electrónica de especies moleculares fotoexcitadas y fotoionizadas.

### **1. 7. 1. Fotoexcitación y fotoionización**

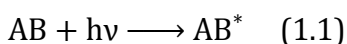
Las ionizaciones y excitaciones electrónicas en átomos y moléculas pueden generarse ya sea mediante el empleo de partículas (electrones y átomos excitados, entre otros) como con la utilización de radiación electromagnética (fotones de determinada energía), lo que llamamos fotoionizaciones y fotoexcitaciones. La principal diferencia entre los fenómenos inducidos por el bombardeo de un blanco con fotones o con partículas radica en el hecho de que un fotón debe ser aniquilado en el evento, dicho de otra manera, toda la energía del fotón es transferida al blanco molecular (excepto en el caso especial del fenómeno de dispersión Compton); mientras que una partícula, por ejemplo un electrón, mantiene su identidad luego de la excitación o la ionización del blanco.

La fotoionización y la fotofragmentación de sistemas moleculares son procesos muy importantes en un amplio intervalo de energías. Los mismos pueden ocurrir cuando un átomo o una molécula absorben un fotón de energía  $h\nu$ , proceso llamado fotoabsorción, el cual generalmente ocurre en una escala de tiempo de  $10^{-17}$ - $10^{-18}$  segundos. Después de la absorción del fotón incidente, la molécula podrá encontrarse en un estado excitado o ionizado dependiendo de la energía del fotón. Durante la excitación el electrón es transferido a otro nivel, generando una vacancia. En la ionización el electrón es eyectado del sistema con una determinada energía cinética y también se genera una vacancia. Como consecuencia puede ocurrir o no fragmentación de la molécula (fotofragmentación o fotodisociación), la cual puede dar origen a diferentes productos finales (fragmentos). El proceso que tomará lugar depende básicamente de la energía del fotón incidente,  $h\nu$ .

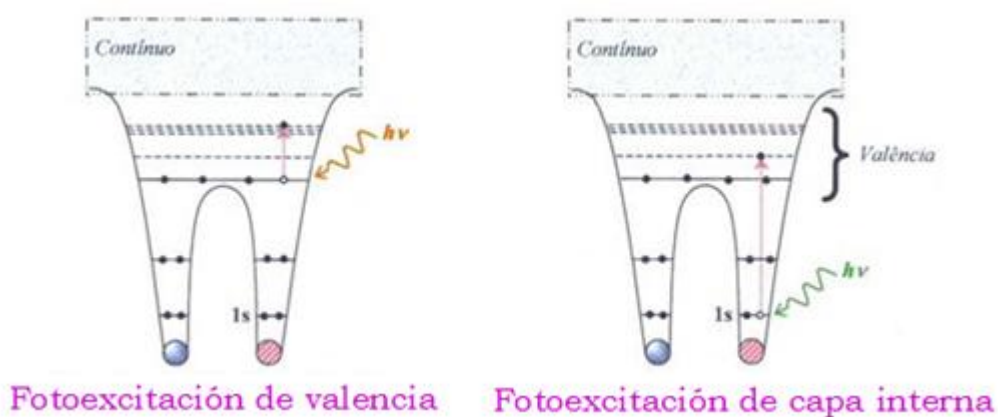
Tanto la naturaleza como el destino de la especie generada en un proceso de excitación o ionización electrónica están íntimamente relacionados con el tipo de electrones involucrados en el suceso, es decir, si los electrones son internos y pertenecen al carozo atómico o bien si son electrones de las capas de valencia.

### 1. 7. 1. 1. Fotoexcitación

Cuando la energía del fotón incidente no es la suficiente como para arrancar un electrón del sistema (es decir, para producir una ionización), pero es igual a la diferencia de energía entre un orbital ocupado y uno desocupado, el fotón absorbido excitará al electrón hacia ese nivel desocupado, dejando al sistema en un estado excitado (ecuación 1.1). Este proceso se representa esquemáticamente en la Figura 1.5.



Donde AB representa la molécula en su estado fundamental,  $h\nu$  es la energía del fotón incidente y  $AB^*$  la molécula en un estado electrónico excitado.



**Figura 1.5.** Procesos de fotoexcitación molecular de valencia y de capa interna.

### 1. 7. 1. 2. Fotoionización

Si la energía del fotón es suficientemente alta como para vencer las fuerzas que mantienen unidos a los electrones en el pozo de energía potencial molecular, éstos pueden ser eyectados desacoplándose completamente del campo molecular. Como resultado, la molécula pierde uno de sus electrones (electrón libre o fotoelectrón), y se dice que la especie molecular está ionizada (ecuación 1.2).

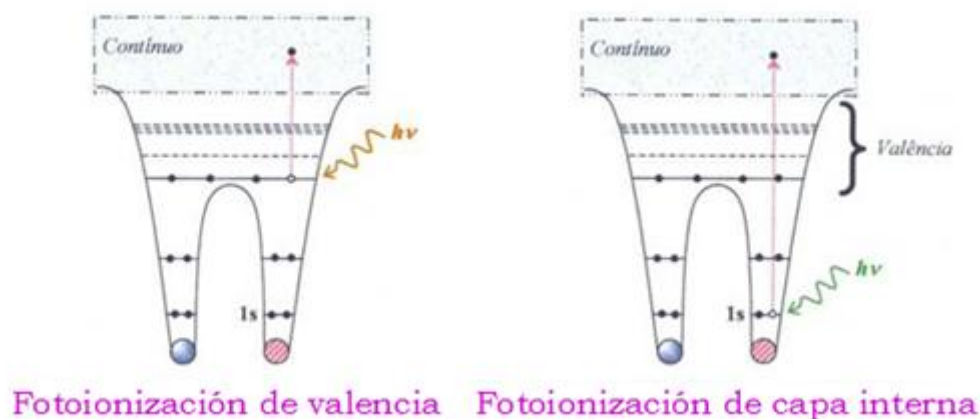


Donde AB representa la molécula en su estado fundamental,  $h\nu$  es la energía del fotón incidente,  $AB^+$  es la molécula ionizada y  $e^-$  el electrón eyectado.

Si la energía absorbida es mayor que la energía de ionización, el exceso de energía es transformado en energía cinética del electrón emitido, en lo que se conoce como efecto fotoeléctrico,

$$E_{e^-} = h\nu - PI$$

donde PI es el potencial de ionización. Este proceso se representa en la Figura 1.6.



**Figura 1.6.** Representación esquemática de los procesos de fotoionización molecular de valencia y de capa interna.

Es importante resaltar que los procesos que involucran orbitales internos tienen energías que dependen fuertemente del número atómico  $Z$ . Esto trae como consecuencia la posibilidad de conceptualizar a los orbitales moleculares internos como orbitales fuertemente localizados en un sitio atómico, otorgándole un alto carácter atómico.

Como en las moléculas los electrones de valencia participan de forma más efectiva en las uniones químicas y los electrones internos participan poco y están bien localizados, se hace una distinción entre fotoionización de carozo y de valencia.

La Tabla 1.1 muestra los potenciales de ionización de electrones internos (orbital 1s) de algunos átomos. Puede observarse un cambio en la energía de ionización en función del número atómico  $Z$ , debido principalmente a la variación de la interacción electrón-núcleo con el aumento del número de protones. Este hecho permite predecir con poco error la energía de ionización de un electrón interno en una molécula.

**Tabla 1.1.** Energías de ionización de los electrones de capas internas (1s) de algunos átomos.

Átomo	Energía de unión (eV)
H	~13,6
C	~290
N	~410
O	~540
F	~697
Cl	~2480
S	~2830

Para energías bajas (por ejemplo en la región ultravioleta), la probabilidad de que los electrones de los orbitales de valencia absorban fotones es grande, disminuyendo para valores de energías mayores. Con el aumento de la energía, la posibilidad de excitar electrones de capa interna aumenta. Este tipo de comportamiento molecular garantiza que al realizar medidas con energías fotónicas en el rango de los Rayos X suaves solamente se exciten o ionicen los electrones de los orbitales más internos (de carácter atómico).

### 1. 7. 2. Evolución de la especie excitada/ionizada

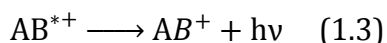
Luego de un proceso de excitación o ionización la molécula, debido a su nueva distribución electrónica, es forzada a buscar una nueva configuración de menor energía, lo cual puede ocurrir siguiendo diversos mecanismos de relajación electrónica. En la Tabla 1.2 se listan los principales procesos moleculares de relajación electrónica, algunos de los cuales se desarrollan a continuación.

**Tabla 1.2.** Principales procesos moleculares de relajación electrónica.

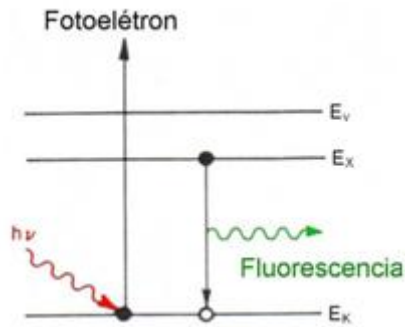
Procesos	Representación esquemática
Fluorescencia	$AB^* \longrightarrow AB + h\nu$
Disociación con fluorescencia	$AB^* \longrightarrow A + B + h\nu$
Disociación	$AB^* \longrightarrow A + B$
Disociación con separación de cargas	$AB^* \longrightarrow A^+ + B^-$
Autoionización (o Auger resonante)	$AB^* \longrightarrow AB^+ + e^-$
Disociación iónica	$AB^+ \longrightarrow A + B^+$
Ionización Auger	$AB^+ \longrightarrow AB^{++} + e^-$

### 1. 7. 2. 1. Fluorescencia de Rayos X

Luego de la ionización de un electrón interno (nivel K), un electrón externo (inicialmente en un nivel X, arbitrario) puede ocupar el hueco generado por el electrón ionizado. La diferencia de energía entre los niveles externo e interno es emitida como radiación fluorescente (en el rango de los Rayos X), con fotones de energía correspondientes a  $E_X - E_K$ . Este proceso permite que el ión excitado retorne a un estado fundamental (ecuación 1.3). Como resultado se obtiene un catión monovalente con un hueco en un nivel externo, Figura 1.7.



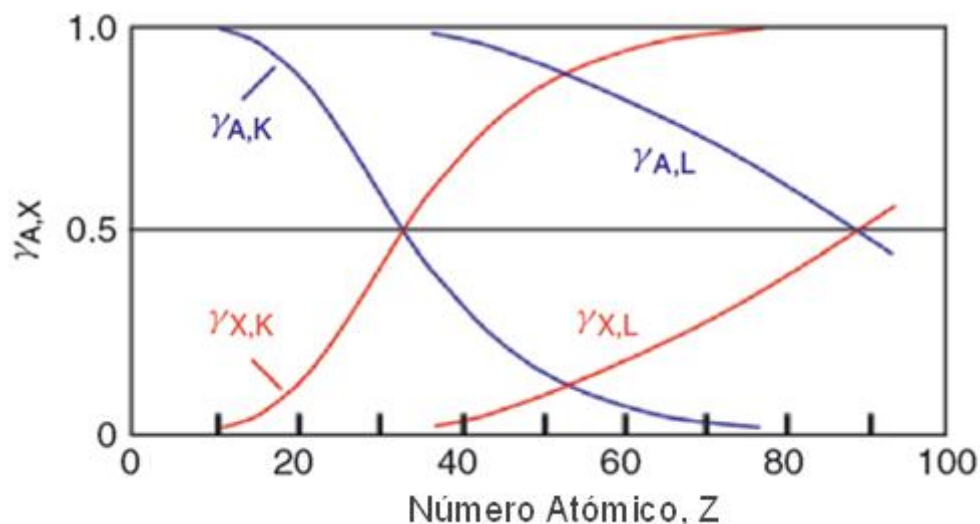
Donde  $AB^{*+}$  es la molécula ionizada en un estado excitado,  $AB^+$  es la molécula ionizada en el estado fundamental y  $h\nu$  es la energía del fotón emitido.



**Figura 1.7.** Esquema de la relajación electrónica mediante el mecanismo de Fluorescencia de rayos-X. Generación de una especie con carga +1.

Este último proceso y la relajación vía Auger son procesos competitivos. En el decaimiento Auger, un electrón de una capa superior ocupa la vacancia en la capa interna, pero a diferencia del proceso anterior, el exceso de energía es absorbido por otro electrón que es eyectado. El segundo electrón emitido es denominado electrón Auger. La energía del electrón Auger es independiente de la energía del fotón que generó la primera vacancia.

La probabilidad de relajación vía procesos Auger es mayor para el caso de átomos de bajos números atómicos  $Z$ , mientras que la fluorescencia de Rayos X es dominante para elementos con valores de  $Z$  mayores a 35 como se muestra en la Figura 1.8.



**Figura 1.8.** Probabilidad de transición  $\gamma$  (en los procesos Auger o de Fluorescencia), en función del número atómico,  $Z$ , para electrones de niveles K y L.

### **1. 7. 2. 2. Ionización Auger**

Como se explicó anteriormente, en la emisión de electrones Auger, un electrón de una capa externa ocupa la vacancia generada por un electrón interno excitado o ionizado y el exceso de energía es disipado con la emisión de otro electrón (eventualmente puede ser el electrón excitado que generó la vacancia en el orbital interno), denominado electrón Auger. Vale destacar nuevamente que la energía del electrón Auger es independiente de la energía del fotón que generó la primera vacancia.

El estado final de la molécula corresponderá a un catión doblemente cargado si el electrón que generó la vacancia en el nivel interno fue originalmente ionizado, y corresponderá a un ión con carga +1 si dicho electrón fue inicialmente excitado. A diferencia de la ionización directa, en la cual el estado final de la especie blanco se debe a un efecto directo de la radiación incidente, el proceso Auger es comúnmente conocido como un proceso secundario. Este esquema de relajación Auger corresponde a una descripción general del proceso, que puede mostrar distintas características dependiendo de los electrones y orbitales particulares que intervienen en el proceso.

La excitación o ionización de electrones internos es seguida por un mecanismo de relajación diferente al observado en el caso de la excitación o ionización de electrones de valencia. A continuación se describen las formas de relajación electrónica de los estados de hueco de carozo generados por excitaciones/ionizaciones, que se muestran en la Figura 1.9.<sup>2, 3, 4</sup>

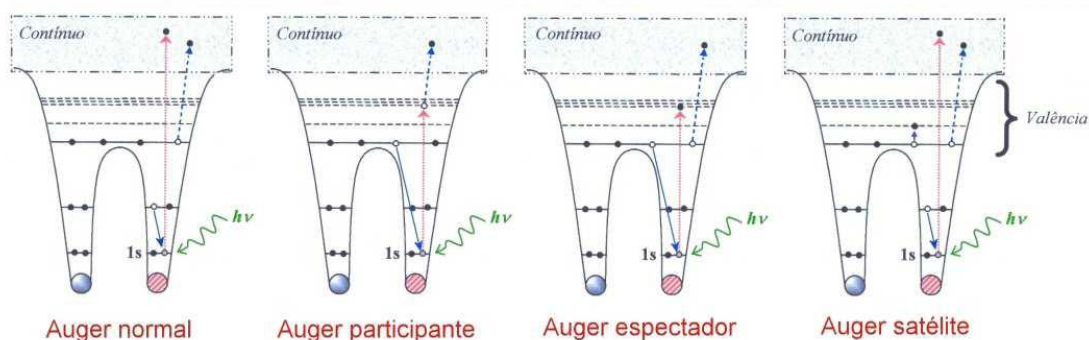
**Auger Normal:** El electrón interno es ionizado. El hueco es ocupado por un electrón de energía similar y la diferencia de energía es utilizada para ionizar un electrón de valencia (electrón Auger), dando como resultado una especie doblemente cargada (carga +2).

**Auger Participante:** El electrón interno es excitado. El hueco es ocupado por un electrón de valencia y la diferencia de energía es utilizada para ionizar al primer electrón (electrón Auger). La molécula queda simplemente cargada (carga +1).



**Auger Espectador:** El electrón interno es excitado. El hueco es ocupado por un electrón de valencia y la diferencia de energía es utilizada para ionizar un electrón de valencia (electrón Auger), resultando la molécula excitada con carga +1.

**Auger Satélite:** El electrón interno es ionizado. El hueco generado es ocupado por un electrón de energía similar. El exceso de energía promueve una segunda ionización, en este caso de un electrón de valencia, y a la vez se generan excitaciones de otros electrones, dando lugar a una especie excitada y doblemente cargada (carga +2).



**Figura 1.9.** Esquemas de relajación electrónica mediante procesos de tipo Auger.

Los procesos monoelectrónicos mencionados pueden ser estudiados mediante espectroscopia electrónica ya que los electrones son eyectados con una energía definida. Los eventos que involucran la emisión de dos electrones son más difíciles de detectar de forma aislada, ya que la energía cinética se comparte entre ambos electrones según una distribución ancha y continua de energías electrónicas. Para dilucidar procesos multielectrónicos es necesario utilizar técnicas relativamente sofisticadas, tales como espectroscopias de electrones de baja energía o técnicas de coincidencia electrón-electrón.

### 1. 7. 2. 3. Movimiento nuclear en la escala de los femtosegundos

La existencia de movimiento nuclear durante el tiempo de vida del estado de carozo excitado puede conducir a una disociación selectiva. Se deben tener en cuenta tres factores:

- 1) El tiempo de vida del hueco carozo, lo cual determina el tiempo disponible para el movimiento nuclear.
- 2) La naturaleza disociativa del hueco de carozo o del estado de carozo excitado; los estados disociativos más fuertes tienden a producir movimientos nucleares de mayor amplitud.
- 3) La masa del átomo o del fragmento que se está disociando; fragmentos más pesados producirán movimientos nucleares de menor amplitud.

Se puede decir que los huecos de carozo profundos presentan un tiempo de vida más corto debido al mayor número de canales de decaimiento posibles mientras que no se espera que haya movimiento nuclear apreciable en el corto tiempo de vida del estado excitado. Sin embargo, durante el estudio del rendimiento parcial de iones para las moléculas HCl y DCl se evidenció no solamente movimiento nuclear sino también signos de disociación ultra rápida después de la excitación  $1s \rightarrow \sigma^*$ .<sup>6</sup> En ozono, se investigó la dinámica nuclear de los estados excitados de carozo para el caso en el que los huecos de carozo tengan tiempos de vida corto siendo los átomos que se disocian más pesados (átomos de O). En dichos estudios, fue reportada una selectividad en la ruptura del enlace más cercano al centro de excitación y una disociación ultra rápida.<sup>7</sup> El efecto del movimiento nuclear en el estado de carozo excitado, el cual causó una selectividad en la ruptura de enlace, fue denominado “efecto de memoria”.

#### **1. 7. 2. 4. Explosión coulóbica**

La fragmentación de una molécula luego de la excitación de un electrón interno siguiendo un mecanismo de explosión coulóbica se caracteriza por un rendimiento extremadamente alto (mayor al 90%) de iones atómicos, producidos con altas energías cinéticas.<sup>8, 9</sup> En este mecanismo, todos los canales de relajación de huecos de carozo electrónicos colocan esencialmente a la especie en zonas de la superficie de energía potencial que son repulsivas para todos los enlaces de la molécula y en las cuales dominan fuerzas de Coulomb entre cargas positivas.

### **1. 7. 2. 5. Disociación ultra-rápida. Modelo de carozos equivalentes**

Pese a que el decaimiento Auger de un hueco de carozo interno ocurre en una escala de tiempo de 10 femtosegundos, es posible que se produzca una disociación antes de que ocurra el decaimiento electrónico del estado excitado.<sup>3</sup> La fuerza impulsora de esta disociación puede ser entendida en términos del modelo de carozos equivalentes. En este modelo, un átomo con un hueco de carozo y una carga nuclear  $Z$  tiene las propiedades del ión con número atómico  $Z+1$ , debido a la pérdida de la protección electrónica causada por el electrón de carozo ionizado. Si  $Z$  representa la carga nuclear de un átomo que forma parte de una molécula ionizada a nivel de sus electrones de carozo atómico, las propiedades de valencia del átomo con carga nuclear  $Z+1$  determinan si el estado de hueco de carozo será enlazante o disociativo.

A continuación se describe un ejemplo sencillo de un fenómeno de disociación ultra-rápida en competencia con procesos de autoionización para la molécula de HBr excitada al nivel de los electrones 3d internos del átomo de bromo.<sup>10</sup> El modelo de carozos equivalentes transforma a la molécula de HBr excitada al nivel del átomo de bromo en  $\text{HKr}^+$ . La superficie potencial para esta especie es altamente repulsiva, provocando que el átomo de hidrógeno escape rápidamente. Este fenómeno ocurre en una escala de tiempo comparable a la desexcitación de un estado de carozo excitado (del orden de  $10^{-14}$  segundos). Una serie de estructuras en el espectro electrónico del HBr que no pueden explicarse como producidas por el estado iónico de la molécula, sino en términos del estado iónico del átomo evidencian el mecanismo descrito. Cuando se reemplaza un átomo de hidrógeno por átomos más pesados, la escala de tiempo para la disociación aumenta y la autoionización molecular compite más eficientemente con el proceso de disociación. Por lo tanto, los procesos de fragmentación ultra-rápida requieren átomos o grupos livianos unidos a centros atómicos cuya valencia no tolere un incremento en el número atómico.

### **1. 7. 2. 6. Fotofragmentación**

Se entiende por fotofragmentación al conjunto de procesos que generan la eyección de una o varias partículas (pudiendo ser estas iones o fragmentos neutros), como

consecuencia de la absorción de un fotón de determinada longitud de onda por el sistema originalmente en su estado fundamental.<sup>11</sup>

De manera esquemática, para llevar a cabo el estudio de los procesos de fotoionización y fotofragmentación, se puede dividir la región espectral “electrónica” en tres dominios:

a) Dominio de baja energía (1-10 eV): zona de energías por debajo del primer potencial de ionización. Los procesos dominantes corresponden a excitaciones de los electrones de valencia.

b) Dominio de energía intermedia (10-50 eV): los electrones de valencia son excitados hacia orbitales desocupados, orbitales Rydberg y también se producen excitaciones que conducen a estados correspondientes al continuo de energía.

c) Dominio de alta energía (50-1000 eV): además de los fenómenos de ionización antes mencionados, es posible la excitación e ionización de electrones carozo.

En el presente trabajo se han realizado estudios de fotofragmentación de moléculas irradiadas con fotones de longitud de onda correspondientes a las zonas de baja, intermedia y alta energía. La desexcitación de la especie irradiada conduce a la fragmentación y la concomitante formación de iones, que pueden ser simples o múltiplemente cargados. La naturaleza del estado electrónico de la especie blanco previo a la fotofragmentación no será el objeto de estudio directo. Se estudiará la presencia de mecanismos de fotodisociación concertados y secuenciales.

## **1. 8. Estudios electrónicos**

### **1. 8. 1. Espectroscopia fotoelectrónica**

La espectroscopia fotoelectrónica consiste en la medida de la energía cinética de los electrones emitidos en la ionización de una molécula por la incidencia de un haz de fotones monocromático. La radiación ionizante obtenida de una lámpara de Helio, con una energía de 21,2 eV, se hace incidir sobre una muestra y las energías cinéticas de los electrones emitidos se miden a partir de la deflexión en un campo eléctrico o magnético.

Se obtienen así espectros que muestran las cuentas del número de electrones que inciden en el detector por segundo para los diferentes valores de energía cinética.

Los espectros fueron registrados en el Instituto de Química de la Academia China de Ciencias, ICCAS, ubicado en la ciudad de Beijing, China, gracias a una colaboración con el Prof. Dr. Maofa Ge. El equipo de este laboratorio consta de una de doble cámara UPS-II, especial para detectar especies inestables, con una resolución de 30 meV aproximadamente, indicada por la banda fotoelectrónica del  $\text{Ar}^+(^2\text{P}_{3/2})$ . Las energías verticales de ionización experimentales fueron calibradas con una muestra de yoduro de metilo.

## **1. 9. Radiación Sincrotrón**

### **1. 9. 1. Características generales y equipamiento básico**

En este trabajo de Tesis Doctoral se utilizó el haz de radiación producido en el sincrotrón de Campinas, Brasil, como fuente de luz para ionizar las capas de valencia y los electrones internos en los diferentes compuestos estudiados. La radiación generada en un sincrotrón permite trabajar en un amplio rango de energías, desde el infrarrojo hasta los Rayos X de mayor energía. A continuación se dará una breve descripción de las principales partes del sincrotrón usado:

### **1. 9. 2. Anillo de almacenamiento**

Los electrones giran en su interior en una órbita cerrada y en ultra alto vacío ( $P \approx 10^{-10}$ - $10^{-11}$  Torr) durante varias horas. Cuenta con un sistema de inyección que libera electrones, acelerándolos e inyectándolos en la cámara de vacío. Luego de varias etapas de aceleración son liberados cuando han alcanzado una energía de 500 MeV. Seguido a esto pasan por un inyector lineal y finalmente a un anillo elipsoidal o booster. Finalmente los electrones son introducidos en el anillo principal en paquetes. Son inyectados cerca de 150 paquetes con un intervalo de 2 ns.

El anillo de almacenamiento tiene un diámetro de 29,7 metros y un total de 12 dipolos magnéticos que curvan la trayectoria de los electrones para forzarlos a circular en una órbita cerrada. Cuando la trayectoria de estos electrones es curvada por la acción del campo magnético creado por los dipolos, estos emiten radiación tangencialmente.

El acelerador cuenta con sistemas de control o sensores que permiten generar y monitorear los cambios en la operación. También posee un sistema de bloqueo de la radiación por cuestiones de seguridad.

### **1. 9. 3. Líneas de luz**

Se encuentran ubicadas tangencialmente al anillo, siguiendo la trayectoria de la radiación emitida por los electrones acelerados. Están conformadas como 15 estaciones experimentales a las cuales llega la radiación proveniente del anillo, para ser utilizada en los diferentes experimentos. Cada línea se especializa en una técnica experimental específica. La energía empleada en cada una de ellas es seleccionada de acuerdo a las necesidades, mediante el uso de monocromadores.

Las líneas de luz utilizadas en este trabajo de Tesis fueron:

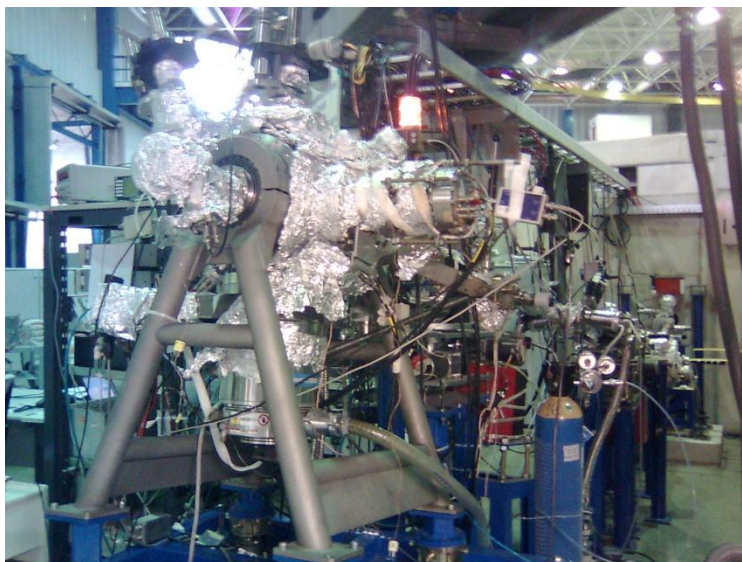
D05A-TGM (Toroidal Grating Monochromator).<sup>12</sup> Esta línea permite trabajar la región energética comprendida desde 7,3 eV a 330 eV, zona conocida como “ultravioleta de vacío”

D08A-SGM (Spherical Grating Monochromator).<sup>13</sup> Funciona en un rango entre 250 y 1000 eV, rango desde ultravioleta de vacío hasta Rayos X suaves.

Ambas líneas cuentan con diferentes ajustes que permiten focalizar la luz, cambiar la resolución, controlar el vacío, entre otros. Al final de la línea se instala una cámara experimental que contiene el equipamiento para llevar a cabo los estudios experimentales.

#### 1. 9. 4. Cámara experimental

Los estudios de fotoabsorción, fotoionización y fotofragmentación fueron llevados a cabo en una cámara experimental (*End Station*) denominada cámara rotativa, Figura 1.10. Esta cámara especial para experimentos en fase gaseosa, fue construida y diseñada en el LNLS. Se mantiene el vacío en el interior principalmente mediante una bomba turbomolecular y otras bombas de menor tamaño ubicadas en sectores estratégicos. Cuenta con válvulas de seguridad, un fotodiodo para controlar la radiación incidente y un manómetro controlador de presión. La cámara cuenta con un sistema metálico de introducción de la muestra, y válvulas reguladoras del flujo.



**Figura 1.10.** Fotografía de la cámara rotativa utilizada en las medidas.

La parte más importante de la cámara es el espectrómetro de multicoincidencia en el cual son medidos espectros de masas de tiempo de vuelo (TOF-MS) para coincidencias simples y dobles. El mismo se ubica de forma perpendicular al haz de radiación sincrotrón y al flujo de la muestra.

Cuando el flujo de la muestra es interceptado por el haz de radiación se produce la ionización de la misma. Los iones y electrones producidos son separados mediante la aplicación de campo eléctrico, dirigiéndolos así en direcciones opuestas, para luego ser detectados por un detector de platos multicanal (*MultiChannel Plate, MCP*). El electrón

que viaja a mayor velocidad llega al detector generando una señal de inicio (START) para la medida tiempo del primer ión positivo que llegue al detector opuesto. Luego que llegada de este catión se detiene el conteo (señal STOP) generando una señal en el espectro. Para maximizar la señal generada por los iones en los detectores se utilizan preamplificadores. Por otro lado, una placa TDC se encarga de interpretar las señales y hacerlas llegar a la computadora. En el caso de coincidencias dobles la medida se detiene luego de la llegada del segundo catión al detector de iones positivos.

### **1. 9. 5. Técnicas espectroscópicas**

Se midieron tres tipos de espectros en este trabajo de Tesis: espectros Total Ion Yield (TIY), espectros Photoelectron Photoion Coincidence (PEPICO) y espectros Photoelectron Photoion Photoion Coincidence (PEPIPICO).

#### **1. 9. 5. 1. Espectros de Rendimiento Total de iones (TIY, Total Ion Yield)**

Este tipo de espectros muestra la variación de la cantidad de iones positivos totales producidos en función de la energía del haz incidente. En algunos casos este espectro es análogo a un espectro de absorción de la especie estudiada.

Para la medida de estos espectros se requiere la variación de la energía incidente, para lo cual se debe elegir el incremento de la energía fotónica,  $\Delta E$ , y el tiempo de integración de la señal,  $\tau$ , en cada paso. La medida comienza con un barrido rápido (valores de  $\Delta E$  grande y de  $\tau$  chico) en un amplio intervalo de energía, con lo cual se identifican las zonas de los tránsitos electrónicos. Posteriormente se realiza un barrido en las zonas de interés, utilizando valores de  $\Delta E$  pequeños y  $\tau$  grandes.

#### **1. 9. 5. 2. Espectros PEPICO (Photoelectron Photoion Coincidence)**

Los espectros bidimensionales PEPICO, grafican la intensidad de iones positivos que llegan al detector en función del tiempo de vuelo de llegada al detector, técnica conocida como TOF (Time of Flight). Este tipo de medida es realizada con una detección en coincidencia, la cual relaciona temporalmente las partículas generadas en un mismo evento de disociación. Por ejemplo, en un proceso de ionización simple, como



consecuencia de la incidencia de un fotón sobre una molécula M, se producen un fotoelectrón y un ión simplemente cargado ( $M^{+1}$ ). Si un estado particular del ión formado decae vía un proceso disociativo, la detección de los productos puede hacerse en coincidencia con el electrón eyectado en el proceso de ionización primario.

Los fragmentos iónicos, originados como resultado de la ionización o excitación de la sustancia, son acelerados por campos eléctricos constantes hacia el detector atravesando posteriormente una zona libre de campo (tubo de vuelo). El tiempo que tardan los iones en llegar al detector es denominado tiempo de vuelo. Se detectan todos los iones que tengan un tiempo de vida suficientemente grande como para llegar al detector, del orden de los microsegundos. La energía fotónica es mantenida constante durante la medida.

Para conocer los fragmentos obtenidos se transforma el tiempo de vuelo de las abscisas en relación masa/carga de iones. Este proceso es realizado mediante la calibración con una sustancia de referencia, por ejemplo argón, de masa conocida. Los espectros son producto de la acumulación de sucesivas medidas, por lo cual se requiere un tiempo suficiente para obtener buena estadística.

### **1. 9. 5. 3. Espectros PEPIICO (Photoelectron Photoion Photoion Coincidence)**

Este tipo de espectro relaciona la coincidencia entre un fotoelectrón y dos iones. Cuando un electrón genera la señal START, se abre la ventana de tiempo durante la cual son medidos dos fragmentos positivos correlacionados, es decir, asociados a un mismo evento de ionización, por lo cual se producen en este caso dos señales STOP, la primera, asociada al ión más liviano y la segunda a un ión con el segundo menor valor de  $m/q$  de todos los iones que se generen en el proceso. Este proceso es repetido innumerables veces, obteniéndose un gráfico en tres dimensiones, donde el eje z corresponde al número de veces (cuentas) que se detectó un par de iones, y en los ejes x e y se representan los tiempos de vuelo de los iones T1 y T2, que corresponden a los tiempos de llegada del primer y segundo ión respectivamente. Estos espectros son medidos en simultáneo con los espectros PEPICO y también requieren de la acumulación para obtener una buena estadística. Los datos obtenidos en este espectro consisten en una serie de islas correspondientes a la señal de coincidencia entre iones que se formaron

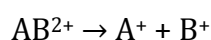
en un mismo proceso de fragmentación. Con la forma y pendiente de estas islas se pueden identificar los mecanismos de fotofragmentación de la molécula.

#### **1. 9. 5. 3. 1. Mecanismos de disociación**

Partiendo del parámetro más relevante obtenido en los espectros PEPIPICO, la pendiente de cada isla, se pueden interpretar los mecanismos de fragmentación de una molécula siguiendo el formalismo propuesto en la literatura por Eland.<sup>4</sup>

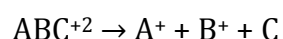
A continuación se presentan los diferentes modelos que permiten conocer el tipo de mecanismo que sigue el proceso de fotofragmentación:

Disociación de dos cuerpos:



Se trata de una disociación por un mecanismo concertado, formando dos fragmentos con carga +1. La coincidencia de estos dos iones (T1 vs T2) generará una recta de 45° en la isla de coincidencia, con pendiente  $\alpha$  igual a -1, y la forma de la coincidencia será de un paralelogramo.

Disociación de tres cuerpos:



Dos de los fragmentos resultantes tendrán carga +1, más un tercer fragmento neutro. A diferencia del caso anterior, la disociación puede darse en una serie de pasos sucesivos o secuenciales o de forma concertada.

Disociación concertada:

Se trata de la ruptura simultánea de los enlaces de la molécula inmediatamente después de la doble ionización que dio origen al catión. Los fragmentos se separan debido a la influencia de fuerzas electrostáticas repulsivas. Este mecanismo es idéntico al caso de dos cuerpos, la pendiente  $\alpha$  es igual a -1 y la isla tiene una forma de paralelogramo. En algunos casos se obtiene una forma de pendiente ovoide, debido a que la trayectoria de los iones  $A^+$  y  $B^+$  se ve influenciada por la especie neutra C.

Separación de cargas diferida:



Es un mecanismo que sucede en dos etapas. En la primera etapa se libera un fragmento neutro y otro cargado doblemente y posteriormente, en la segunda etapa, se disocia el ión doblemente cargado en dos iones de carga +1. Se obtendrá en el espectro PEPIICO una isla de coincidencia en forma de paralelogramo con pendiente -1.

Decaimiento secundario:



La pendiente y la forma de la isla son más complejas en este caso debido a la aparición de cuatro especies en el mecanismo de disociación. Para hallar la pendiente se deben considerar las masas relativas de los distintos fragmentos. Aplicando condiciones de conservación del momento, Eland<sup>4</sup> obtuvo las siguientes relaciones:

Si  $m_B > m_C$  la pendiente será  $\alpha = -(m_A + m_B)/m_B$

Si  $m_B < m_C$  la pendiente será dada por  $\alpha = -m_B/(m_A + m_B)$

### Disociación en cuatro cuerpos

Los posibles mecanismos de fotofragmentación de cuatro cuerpos se resumen en el siguiente esquema:

Mecanismos de cuatro cuerpos	
Disociación concertada	
$ABCD^{2+} \rightarrow A + B^+ + C^+ + D$	
$\alpha = -1$	

### Decaimiento secundario

$$ABCD^{2+} \rightarrow ABC^+ + D^+$$

$$ABC^+ \rightarrow AB^+ + C$$

$$AB^+ \rightarrow A + B^+$$

$$\text{Si } m_B < m_D$$

$$\alpha = -\frac{(m_A + m_B + m_C)}{m_B}$$

$$\text{Si } m_B > m_D$$

$$\alpha = -\frac{m_B}{(m_A + m_B + m_C)}$$

Forma: Paralelogramo

### Decaimiento secundario en competencia

$$ABCD^{2+} \rightarrow AB^+ + CD^+$$

$$AB^+ \rightarrow A + B^+$$

$$CD^+ \rightarrow C^+ + D$$

$$\text{Si } m_B < m_C$$

$$\alpha = -\frac{\frac{m_C}{(m_C + m_D)}}{\frac{m_B}{(m_A + m_B)}}$$

$$\text{Si } m_B > m_C$$

$$\alpha = -\frac{\frac{m_B}{(m_A + m_B)}}{\frac{m_C}{(m_C + m_D)}}$$

Forma: Paralelogramo

### Decaimiento secundario luego de la separación de cargas diferida

$$ABCD^{2+} \rightarrow ABC^{2+} + D$$

$$ABC^{2+} \rightarrow AB^+ + C^+$$

$$AB^+ \rightarrow A + B^+$$

$$\text{Si } m_B < m_C$$

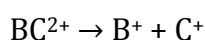
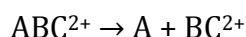
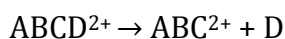
$$\alpha = -\frac{(m_A + m_B)}{m_B}$$

Si  $m_B > m_C$

$$\alpha = -\frac{m_B}{(m_A + m_B)}$$

Forma: Paralelogramo

### Separación de cargas diferida



$$\alpha = -1$$

## 1. 10. Referencias bibliográficas

1. Gaussian 03, Revisión C.02, Frisch, M. J.; Trucks, G. W.; Schlegel, H. B.; Scuseria, G. E.; Robb, M. A.; Cheeseman, J. R.; Montgomery, Jr., J. A.; Vreven, T.; Kudin, K. N.; Burant, J. C.; Millam, J. M.; Iyengar, S. S.; Tomasi, J.; Barone, V.; Mennucci, B.; Cossi, M.; Scalmani, G.; Rega, N.; Petersson, G. A.; Nakatsuji, H.; Hada, M.; Ehara, M.; Toyota, K.; Fukuda, R.; Hasegawa, J.; Ishida, M.; Nakajima, T.; Honda, Y.; Kitao, O.; Nakai, H.; Klene, M.; Li, X.; Knox, J. E.; Hratchian, H. P.; Cross, J. B.; Bakken, V.; Adamo, C.; Jaramillo, J.; Gomperts, R.; Stratmann, R. E.; Yazyev, O.; Austin, A. J.; Cammi, R.; Pomelli, C.; Ochterski, J. W.; Ayala, P. Y.; Morokuma, K.; Voth, G. A.; Salvador, P.; Dannenberg, J. J.; Zakrzewski, V. G.; Dapprich, S.; Daniels, A. D.; Strain, M. C.; Farkas, O.; Malick, D. K.; Rabuck, A. D.; Raghavachari, K.; Foresman, J. B.; Ortiz, J. V.; Cui, Q.; Baboul, A. G.; Clifford, S.; Cioslowski, J.; Stefanov, B. B.; Liu, G.; Liashenko, A.; Piskorz, P.; Komaromi, I.; Martin, R. L.; Fox, D. J.; Keith, T.; Al-Laham, M. A.; Peng, C. Y.; Nanayakkara, A.; Challacombe, M.; Gill, P. M. W.; Johnson, B.; Chen, W.; Wong, M. W.; Gonzalez, C.; and Pople, J. A.; Gaussian, Inc., Wallingford CT, 2004.
2. A.B. Nielsen, A. J. Holder, GaussView, User's Reference, GAUSSIAN Inc., Pittsburgh, PA, USA, 1997–1998.

3. Hanson, D. M. Chemistry induced by core electron excitation. *Adv. Chem. Phys.* **1990**, 77, 1-38.
4. Baker, A. D.; Brundle, C. R. An introduction to electron spectroscopy. In *electron Spectroscopy: Theory and applications*, Editors Brundle, C. R.; Baker, A. D., Academic Press: **1977**; 1, 1.
5. Erben, M. F. Tesis doctoral: "Preparación y estudio de propiedades moleculares de compuestos covalentes en los estados electrónicos fundamental e iónico", Universidad Nacional de La Plata, **2005**.
6. Hansen, D. L.; Arrasate, M. E.; Cotter, J.; Fisher, G. R.; Hemmers, O.; Leung, K. T.; Levin, J. C.; Martin, R.; Neill, P.; Perera, R. C. C.; Sellin, I. A.; Simon, M.; Uehara, Y.; Vanderford, B.; Whitfield, S. B.; Lindle, D. W. Photofragmentation of third-row hydrides following photoexcitation at deep-core levels. *Phys. Rev. A.* **1998**, 58, 3757-3765.
7. Naves de Brito, A.; Sundin, S.; Marinho, R. R.; Hjelte, I.; Fraguas, G.; Gejo, T.; Kosugi, N.; Sorensen, S.; Bjorneholm, O. Memories of excited femtoseconds: effects of core-hole localization after Auger decay in the fragmentation of ozone. *Chem. Phys. Lett.* **2000**, 328, 177-187.
8. Carlson, T. A.; White, R. M. Measurement of the relative abundances and recoil-energy spectra of fragment ions produced as the initial consequences of X-ray interaction with CH<sub>3</sub>I, HI, and DI. *J. Chem. Phys.* **1966**, 44, 4510-4520.
9. Carlson, T. A.; Krause, M. O. Relative abundances and recoil energies of fragment ions formed from the X-ray photoionization of N<sub>2</sub>, O<sub>2</sub>, CO, NO, CO<sub>2</sub>, and CF<sub>4</sub>. *J. Chem. Phys.* **1972**, 56, 3206-3209.
10. Morin, P.; Nenner, I. Atomic autoionization following very fast dissociation of core-excited HBr. *Phys. Rev. Lett.* **1986**, 56, 1913-1916.
11. Greene, C. H.; Zare, R. N. Photofragment alignment and orientation. *Ann. Rev. Phys. Chem.* **1982**, 33, 119-150.
12. Fonseca, P. de T.; Pacheco, J. G.; Samogin, E.; de Castro, A. R. B. Vacuum ultraviolet beam lines at laboratório Nacional de Luz Síncrotron, the Brazilian synchrotron source. *Rev. Sci. Instr.* **1992**, 63, 1256-1259.
13. Eland, J. H. D. The dynamics of three-body dissociations of dications studied by the triple coincidence technique PEPICO. *Mol. Phys.* **1987**, 61, 725-745.

## **COMPUESTOS ESTUDIADOS Y RESULTADOS**

### **ESTUDIOS DE ESPECIES CONTENIENDO LA FÓRMULA GENERAL $X-SO_2-Y$**

Capítulo

2

---

**CLORURO DE PIROSULFURILO,  $\text{ClSO}_2\text{OSO}_2\text{Cl}$**

## 2. 1 INTRODUCCIÓN

Como se ha mencionado, recientemente el grupo de investigación en el que se desarrolló este trabajo de Tesis se ha interesado en la elucidación de mecanismos de reacción fotoquímicos entre moléculas pequeñas relevantes como contaminantes o componentes atmosféricos. Por ejemplo se estudió la reacción fotoquímica en fase gaseosa entre  $\text{SO}_2$ ,  $\text{Cl}_2$  y  $\text{O}_2$ . Empleando esencialmente la espectroscopia IR se determinaron los diferentes productos y se propusieron los mecanismos de reacción. Esta reacción podría tener un importante rol en la química atmosférica, particularmente en regiones con elevadas cantidades de  $\text{Cl}_2$  y  $\text{SO}_2$ . Además se ha sugerido que esta reacción podría explicar distintos procesos químicos que se desarrollan en la estratósfera de Venus, responsables del bajo contenido de oxígeno detectado. Uno de los productos aislados y caracterizados en esta reacción fue el cloruro de piro sulfurilo,  $\text{ClSO}_2\text{OSO}_2\text{Cl}$ .<sup>1</sup>

Partiendo de estos hallazgos se decidió encarar el estudio del  $\text{ClSO}_2\text{OSO}_2\text{Cl}$ . En este capítulo se muestra el análisis estructural y conformacional empleando una batería de métodos experimentales que incluyen FTIR en fase gaseosa, aislamiento en matrices de gases inertes y espectroscopia Raman. También se han llevado a cabo estudios derivados de la utilización de luz sincrotrón y espectroscopia fotoelectrónica para el estudio de las propiedades electrónicas, como se discutirá en el capítulo 7. El análisis se ha complementado con resultados provenientes de la utilización de herramientas de la química computacional.



Existen reportados en la literatura trabajos que dan cuenta de algunas propiedades de estas especies. Por ejemplo, a partir de un estudio vibracional, Gillespie y Robinson<sup>2</sup> sugieren dos posibilidades conformacionales: 1) que los átomos halógenos terminales en la molécula se encuentran en una posición mutua *trans* (simetría  $C_s$ ), ó 2) que se encuentran en posición mutua *gauche*. Indagaron experimentalmente estas consideraciones mediante el estudio de los espectros Raman de diferentes compuestos de la familia  $\text{X-SO}_2\text{OSO}_2\text{-Y}$ . Establecieron que la orientación *trans* entre los átomos halógenos era la más probable. Posteriormente, estos mismos autores realizaron una comparación de las frecuencias características de 10 moléculas que poseen el grupo  $-\text{SOS}-$ , corroborando los valores para los estiramientos simétricos y antisimétricos y el modo de deformación.<sup>6</sup> Luego ampliaron su estudio vibracional de los estiramientos del grupo SOS estableciendo relaciones con otro tipo de grupos puente como  $\text{Si-O-Si}$ ,  $\text{P-O-P}$  y  $\text{Cl-O-Cl}$ .<sup>7</sup>

El fluoruro de piro sulfurilo es el compuesto más estudiado de la familia de los piro sulfurilos de fórmula general  $\text{X-SO}_2\text{OSO}_2\text{-Y}$  ( $\text{X, Y} = \text{F, Cl}$ ). El  $\text{FSO}_2\text{OSO}_2\text{F}$  es un líquido incoloro que presenta un punto de ebullición de 51 °C y punto de fusión de -48 °C.<sup>3</sup> Se determinó la estructura del  $\text{FSO}_2\text{OSO}_2\text{F}$  mediante la técnica de difracción de electrones en fase gas por Lawrence Hencher y Bauer.<sup>4</sup> El análisis de las curvas de distribución radial sugiere la presencia de un solo confórmero con los dos ángulos diedros  $\text{F-S-O-S}$  y  $\text{S-O-S-F}$  en posición *gauche*, con una estabilidad de por lo menos 2,5 Kcal/mol sobre otros confórmeros posibles. Los parámetros obtenidos son los siguientes:  $\text{S=O}$  1,398 (0,002) Å;  $\text{S-F}$  1,525 (0,005) Å;  $\text{S-O}$  1,611 (0,005) Å;  $\angle\text{SOS}$  123,6 (0,5°);  $\angle\text{OS=O}$  106,1 (0,9°);  $\angle\text{FS=O}$  106,6 (0,6°);  $\angle\text{O=S=O}$  126,8 (1,2°);  $\angle\text{OSF}$  102,4 (1,8°);  $\tau_{\text{FSOS}}$  53,8 (2,7°);  $\tau_{\text{FS'OS}}$  73,7 (2,4°).

A partir de medidas de difracción de Rayos X se determinaron también los diferentes parámetros estructurales en estado sólido a 100 K,<sup>5</sup> encontrando que la molécula en forma cristalina adopta una conformación diferente a la obtenida en fase gas. La estructura cristalina de este compuesto a la temperatura mencionada se compone por moléculas aisladas con interacciones intermoleculares débiles. Las

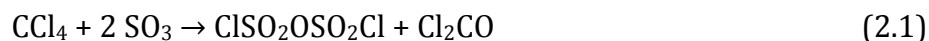
longitudes de enlace y los ángulos obtenidos fueron: S–O 1,6108 (11); S=O 1,3947 (20), 1,4021 (18); S–F 1,5215 (16) Å; S–O–S 123,44 (7); O–S=O 109,82 (8), 104,46 (9); O–S–F 98,34 (7); O=S–F 107,42 (9), 108,16 (10); O=S=O 125,35 (11)°.

Este capítulo presentan estudios conformacionales y estructurales sobre el ClSO<sub>2</sub>OSO<sub>2</sub>Cl, empleando métodos teóricos, así como también a partir de los espectros experimentales FTIR del gas, Raman del líquido e IR de matrices de gases inertes con variación de temperatura de deposición de la muestra.

## **2. 2. Preparación**

La síntesis de este compuesto ha sido reportada por varios autores utilizando diferentes metodologías. La preparación utilizada en este trabajo de Tesis se basa en la propuesta en el libro de Brauer,<sup>8</sup> con modificaciones:

De manera general, la reacción química que permite la obtención del cloruro de piro sulfurilo es la siguiente:

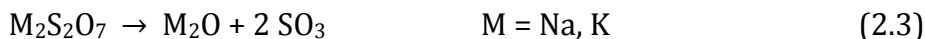
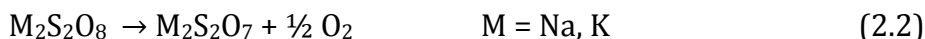


Como primer paso se obtuvo el reactivo SO<sub>3</sub>, utilizando un método reportado en la literatura con algunas modificaciones.<sup>9</sup>

### **2. 2. 1. Preparación de trióxido de azufre, SO<sub>3</sub>**

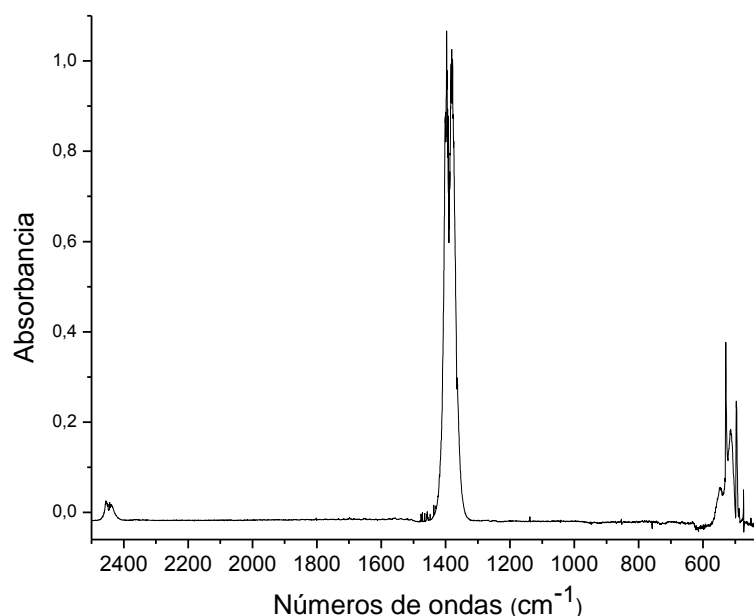
A pesar de ser el SO<sub>3</sub> un reactivo accesible comercialmente, se planteó como un objetivo de este trabajo la optimización de un método de obtención a partir de reactivos de bajo costo, que puedan ser adquiridos localmente, que permita trabajar en forma independiente de los precios y disponibilidades internacionales, así como de los gastos y restricciones de envío cada vez más elevados.

La preparación del  $SO_3$  se realizó en etapas, a partir de las siguientes reacciones:



Para la primera etapa, esquematizada en la ecuación (2.2), se utilizó una mufla, en la cual se introdujo la sal  $K_2S_2O_8$  ó  $Na_2S_2O_8$  durante aproximadamente 12 horas a 270 °C, a fin de obtener las sales  $K_2S_2O_7$  ó  $Na_2S_2O_7$ , según el caso. Posteriormente la sal obtenida se colocó en un balón de vidrio con estándar conectado a una trampa en forma de U, y esta última conectada a la línea de vacío. Al calentar el balón con mechero, se recogieron los vapores resultantes en la trampa en U sumergida en nitrógeno líquido. El  $SO_3$ , de elevada pureza, se obtiene de esta manera en forma de trímero. Esta resulta ser una forma muy conveniente para su almacenamiento. A temperatura ambiente el trímero el  $SO_3$  es un sólido blanco estable, compuesto por agujas finas. Para obtener el monómero del  $SO_3$  se calienta suavemente el compuesto sólido (trímero), con una pistola de calentamiento. De esta manera se obtiene un monómero de gran pureza, ya que trabajando en condiciones de vacío se puede evitar el contacto con el agua, que al reaccionar con el  $SO_3$  forma  $H_2SO_4$ .

En la Figura 2.1 se presenta el espectro IR del monómero del  $SO_3$  en fase gaseosa obtenido de la forma anteriormente descrita. Para el espectro FTIR del  $SO_3$  medido en fase gaseosa se cargó la presión de vapor del compuesto en una celda de gases de 10 cm de longitud, se utilizó una resolución de  $1\text{ cm}^{-1}$  y 32 barridos.



**Figura 2.1.** Espectro FTIR de  $\text{SO}_3$  en fase vapor (celda de gases de 10 cm de longitud, ventanas de silicio de 0,5 mm, resolución  $1\text{ cm}^{-1}$  y 32 barridos).

Se realizaron varios intentos fallidos para la preparación de  $\text{SO}_3$ , por ejemplo el empleo de catalizador de pentóxido de vanadio,  $\text{V}_2\text{O}_5$ . Se inició con la formación *in situ* de  $\text{SO}_2$ . En un balón de vidrio con estándar se introdujeron 25 ml de ácido sulfúrico concentrado junto con 15 g de hebras de cobre metálico, se calentó con mechero obteniendo vapores de  $\text{SO}_2$  puro. La salida del balón se conectó a un estándar acoplado a una trampa en U sumergida en un baño de alcohol enfriado a  $-5\text{ }^\circ\text{C}$ , utilizada para retener posibles restos de humedad del ambiente. Los vapores de  $\text{SO}_2$  luego de pasar por la trampa en U se mezclaron con un flujo de oxígeno gaseoso, haciendo pasar la mezcla de gases por un tubo donde se colocaron gránulos de  $\text{V}_2\text{O}_5$ , que cumple la función de catalizador, calentado con mechero durante el proceso. Al final del tubo se ubicó una trampa en U enfriada a  $-10\text{ }^\circ\text{C}$  en la cual recogen los vapores de  $\text{SO}_3$ . El sistema se protegió de la humedad ambiente con una trampa de cloruro de calcio,  $\text{CaCl}_2$ .

Debido a que el montaje anterior no dio los resultados esperados se decidió activar el catalizador utilizando la mezcla de 9 g de pentóxido de vanadio, 30 g de

bisulfato de potasio, KHSO<sub>4</sub> y 7,5 g de albúmina como soporte. Esta mezcla se calentó con mechero, luego se introdujo en una mufla a 450 °C durante aproximadamente 6 horas, hasta obtener cenizas. Otra mezcla ensayada fue de 20 g de pentóxido de vanadio, 60 g de bisulfato de potasio y 6 g de gel de sílica.

También se siguió la preparación textual propuesta en la referencia 10: se usó 0,56 g de pentóxido de vanadio, 1,6 g de bisulfato de potasio y 4 g de alúmina. El procedimiento de activación se llevó a cabo calentando con mechero la mezcla de pentóxido de vanadio y bisulfato de potasio. Una vez enfriado se añadió la alúmina disuelta en la menor cantidad de agua, nuevamente se calentó hasta sequedad y finalmente se llevó a la mufla aproximadamente 6 horas a 500 °C.

Para la preparación del cloruro de piro sulfurilo siguiendo la reacción 2.1 se utilizó un exceso de CCl<sub>4</sub> en una proporción de 1:1 como se reporta en la literatura. Se condensó 1 mol de SO<sub>3</sub> en línea de vacío en una trampa de reacción provista de un buzo de agitación. Posteriormente se trasvasó sobre esta trampa 1 mol de CCl<sub>4</sub>, también en línea de vacío. El sistema se calentó durante 2 horas a 80 °C aproximadamente, obteniéndose un líquido color pardo. Una vez finalizada la reacción, se realizaron sucesivas destilaciones “trampa a trampa” en línea de vacío, empleando trampas en U sumergidas en baños a diferentes temperaturas: –80, –110 y –196 °C (N<sub>2</sub> líquido). El compuesto obtenido fue un líquido transparente que quedó retenido mayoritariamente en la trampa a –80 °C. La pureza del compuesto fue monitoreada midiendo espectros IR en fase gaseosa. Se observaron además Cl<sub>2</sub>CO como subproducto de la reacción y HCl, formado probablemente por hidrólisis con restos de humedad. Una vez purificado el cloruro de piro sulfurilo fue mantenido en trampas provistas de una llave Young, o almacenados en tubos cerrados a la llama.

Alternativamente, el cloruro de piro sulfurilo empleado en las experiencias que aquí se describen fue aislado en una experiencia realizada por la Dra. Romano

en la Bergische Universität Wuppertal en Alemania, como uno de los productos de la reacción fotoquímica entre  $\text{SO}_2$ ,  $\text{Cl}_2$  y  $\text{O}_2$ , realizada a  $-78^\circ\text{C}$  y empleando una lámpara de ( $\lambda > 320\text{ nm}$ ), como se describe en la referencia 1. En este caso se ha propuesto que la reacción transcurre a través de un mecanismo de radicales libres, según los siguientes pasos:



Los compuestos  $\text{ClSO}_2(\text{OSO}_2)_n\text{Cl}$ , con  $n = 1$  o  $2$ , se forman, probablemente, por reacciones secundarias a través de la reducción del  $\text{ClSO}_2\text{OOSO}_2\text{Cl}$  por  $\text{SO}_2$ . En un estudio cinético de la reacción entre el peróxido análogo,  $\text{FSO}_2\text{OOSO}_2\text{F}$ , y  $\text{SO}_2$  se observó la formación de  $\text{FSO}_2(\text{OSO}_2)_2\text{F}$ .<sup>11</sup>

Como se mencionará más adelante en este capítulo, se encontraron diferencias entre los espectros vibracionales reportados del  $\text{ClSO}_2\text{OSO}_2\text{Cl}$ <sup>12</sup> y los obtenidos en este trabajo. En particular, los espectros publicados presentan bandas adicionales a los obtenidos en esta Tesis. La posibilidad de contar con dos preparaciones del compuesto realizadas por vías tan diferentes como las anteriormente descritas, y la obtención en ambos casos de los mismos espectros IR y Raman para las sustancias, permitieron atribuir las diferencias observadas a impurezas presentes en las muestras utilizadas para la medida de los espectros publicados en los trabajos previos.

### 2. 3. Estudios teóricos

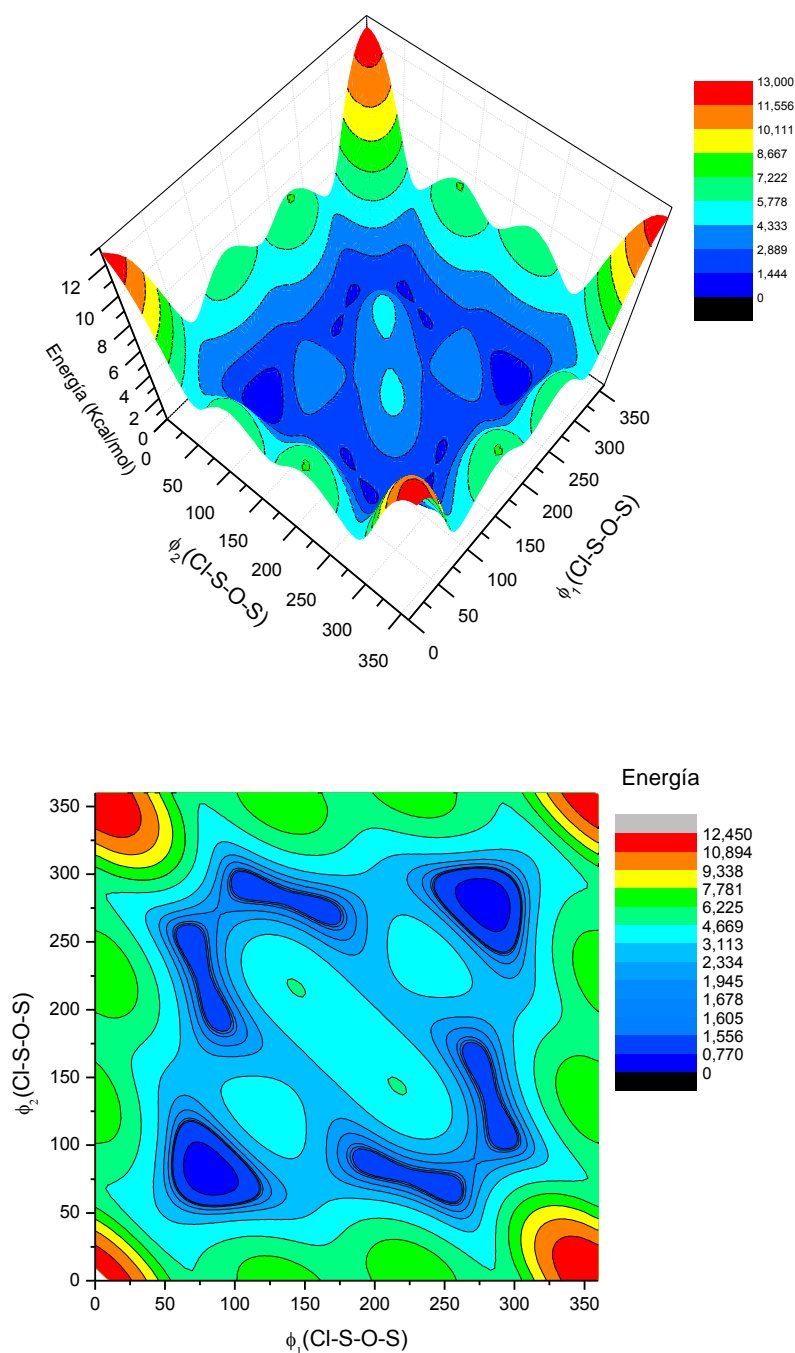
Se llevó a cabo un análisis detallado de las diferentes posibilidades conformacionales y los espectros vibracionales del  $\text{ClSO}_2\text{OSO}_2\text{Cl}$  empleando

diferentes aproximaciones teóricas y conjuntos de funciones base. Los cálculos se realizaron empleando la teoría de los funcionales de la densidad (DFT) para el estado fundamental utilizando el programa Gaussian 03.

## **2. 4. Estudios Conformacionales**

Estudios anteriores revelaron que el modelo teórico B3P86/6-31+G(d) reproduce satisfactoriamente las propiedades vibracionales de compuestos que poseen el grupo ClSO<sub>2</sub>,<sup>1</sup> motivo por el cual los cálculos presentados en este capítulo fueron realizados con esta aproximación, además de otros métodos de mayor nivel con la finalidad de establecer comparaciones. En primer lugar, y para evaluar todas las posibilidades conformacionales, se calculó la superficie de energía potencial variando los dos ángulos diedros  $\phi_1(\text{Cl-S-O-S})$  y  $\phi_2(\text{S-O-S-Cl})$  en pasos de 10°, entre 0° y 360°. La Figura 2.2 muestra un esquema de la molécula indicando los dos ángulos de torsión considerados y en la Figura 2.3 se presenta la superficie de energía potencial resultante, calculada con la aproximación B3P86/6-31+G(d), así como también un mapa de contorno de la misma.

**Figura 2.2.** Representación esquemática de la estructura del ClSO<sub>2</sub>OSO<sub>2</sub>Cl, indicando los dos ángulos de torsión considerados en el cálculo de la superficie de energía potencial.



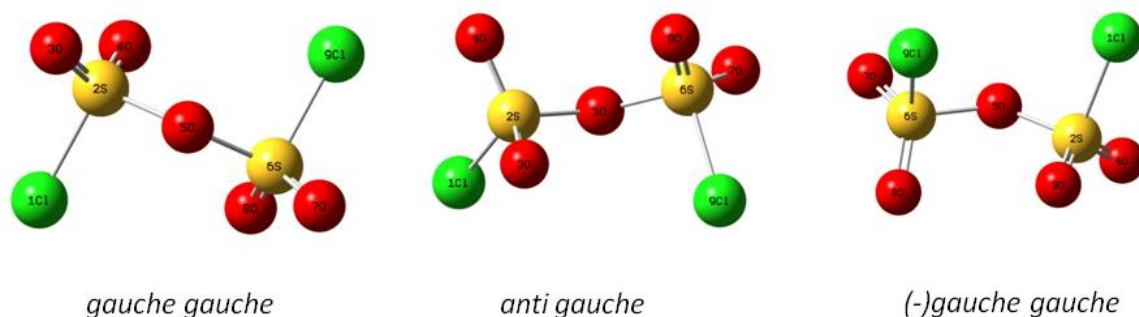
**Figura 2.3.** Superficie de energía potencial para el  $\text{ClSO}_2\text{OSO}_2\text{Cl}$ , variando los ángulos diedros  $\phi_1(\text{Cl-S-O-S})$  y  $\phi_2(\text{S-O-S-Cl})$ , calculada con la aproximación B3P86/6-31+G(d): mapa de contorno (arriba) y superficie (abajo).

La superficie de energía potencial es simétrica con respecto a las rectas a  $45^\circ$ , es decir cuando los ángulos diedros son iguales, como puede observarse en la



Figura 2.3. Esto se debe a que los grupos  $-\text{SO}_2\text{Cl}$  son equivalentes. Se observan en la superficie dos mínimos globales de energía equivalentes, cuando ambos ángulos diedros están en posición *gauche-gauche* ( $\text{G}^+\text{G}^+$ ), esto es para valores de  $\phi_1 = \phi_2 = 80^\circ$  ó  $\phi_1 = \phi_2 = 280^\circ$ . Pueden apreciarse además 8 mínimos de mayor energía. Estos últimos corresponden a las conformaciones *anti gauche* ( $\text{A G}^+$ ) [ $\phi_1 = -158^\circ$   $\phi_2 = 85^\circ$ ] y *(-)gauche gauche* ( $\text{G}^-\text{G}^+$ ) [ $\phi_1 = -110^\circ$   $\phi_2 = 68^\circ$ ], ambos con multiplicidad 4. Se concluye por lo tanto que el compuesto  $\text{ClSO}_2\text{OSO}_2\text{Cl}$  tiene un total de 3 posibles estructuras en equilibrio.

Las estructuras correspondientes a los mínimos obtenidos en la superficie de energía potencial fueron posteriormente optimizados empleando los métodos B3P86/6-31+G(d) y B3LYP/6-311+G(d). Ambos métodos predicen que el conformero  $\text{G}^+\text{G}^+$ , de simetría  $\text{C}_2$ , será el de menor energía y por lo tanto el más estable a temperatura ambiente. La simetría de los otros dos conformeros es  $\text{C}_1$ . En la Figura 2.4 se muestran los 3 modelos moleculares optimizados con la aproximación B3P86/6-31+G(d).



**Figura 2.4.** Modelos moleculares de las estructuras estables encontradas para el  $\text{ClSO}_2\text{OSO}_2\text{Cl}$ , optimizados con la aproximación B3P86/6-31+G(d).

En la Tabla 2.1 se presentan los valores de los ángulos diedros y las energías relativas para cada conformero en equilibrio y en la Tabla 2.2 se muestran los resultados teóricos de la distribución poblacional esperada a diferentes temperaturas de cada uno de los conformeros según la aproximación utilizada. Los cálculos de la distribución poblacional fueron obtenidos empleando la ecuación de

distribución poblacional de Boltzmann, mostrada en la ecuación 2.1, utilizando los valores de la diferencia de energía libre de Gibbs entre los diferentes conformeros predichos por los cálculos teóricos y las degeneraciones ya mencionadas. Los dos niveles de aproximación presentan resultados muy similares.

$$P_n = \frac{A_n e^{\left(\frac{-G_n^\circ}{RT}\right)}}{\sum_i A_i e^{\left(\frac{-G_i^\circ}{RT}\right)}} \quad \text{ecuación (2.1)}$$

Donde,  $P_n$  es la proporción de cada conformero en equilibrio a la temperatura  $T$ ,  $A_n$  es la degeneración de cada estructura,  $G^\circ$  se refiere a la energía libre de Gibbs en  $\text{cal.mol}^{-1}$ ,  $R$  es la constante de los gases ( $R = 1,9872 \text{ cal.mol}^{-1}\text{K}^{-1}$ ) y  $T$  es la temperatura absoluta.

**Tabla 2.1.** Ángulos de torsión alrededor de los enlaces Cl1-S2-O5-S6 y S2-O5-S6-Cl9, energías, energía libre relativa y porcentaje de cada uno de los conformeros estables del  $\text{ClSO}_2\text{OSO}_2\text{Cl}$  calculado con las aproximaciones B3P86/6-31+G(d) y B3LYP/6-311+G(d)<sup>a</sup>

Conformero	$\phi_1$ (Cl1-S2-O5-S6)	$\phi_2$ (S2-O5-S6-Cl9)	$\Delta E$ (Kcal/mol)	$\Delta G^\circ$ (Kcal/mol)
<i>gauche gauche</i>				
B3P86/6-31+G(d)	80,4	80,4	0,00	0,00
B3LYP/6-311+G(d)	80,0	80,0	0,00	0,00
<i>anti gauche</i>				
B3P86/6-31+G(d)	-158,4	85,0	1,23	0,76
B3LYP/6-311+G(d)	-160,4	84,1	1,10	0,72
<i>(-)gauche gauche</i>				
B3P86/6-31+G(d)	-110,8	68,2	1,24	1,05
B3LYP/6-311+G(d)	-107,1	67,0	1,02	0,93

<sup>a</sup> la numeración de los átomos en la molécula corresponde a la presentada en la Figura 2.4.

**Tabla 2.2.** Porcentaje de cada uno de los conformeros estables del  $\text{ClSO}_2\text{OSO}_2\text{Cl}$  a diferentes temperaturas calculados con las aproximaciones B3P86/6-31+G(d) y B3LYP/6-311+G(d)<sup>a</sup>

Conformero	% 20°C	% 295°C	% 380°C
<i>gauche gauche</i>			
B3P86/6-31+G(d)	53,4	35,6	33,3
B3LYP/6-311+G(d)	50,4	34,1	32,0
<i>anti gauche</i>			
B3P86/6-31+G(d)	29,0	36,3	37,1
B3LYP/6-311+G(d)	29,3	36,0	36,8
<i>(-)gauche gauche</i>			
B3P86/6-31+G(d)	17,6	28,1	29,6
B3LYP/6-311+G(d)	20,3	29,9	31,2

<sup>a</sup> Para el cálculo de poblaciones se empleó la ecuación de la distribución de Boltzmann y se consideraron las degeneraciones de los diferentes conformeros.

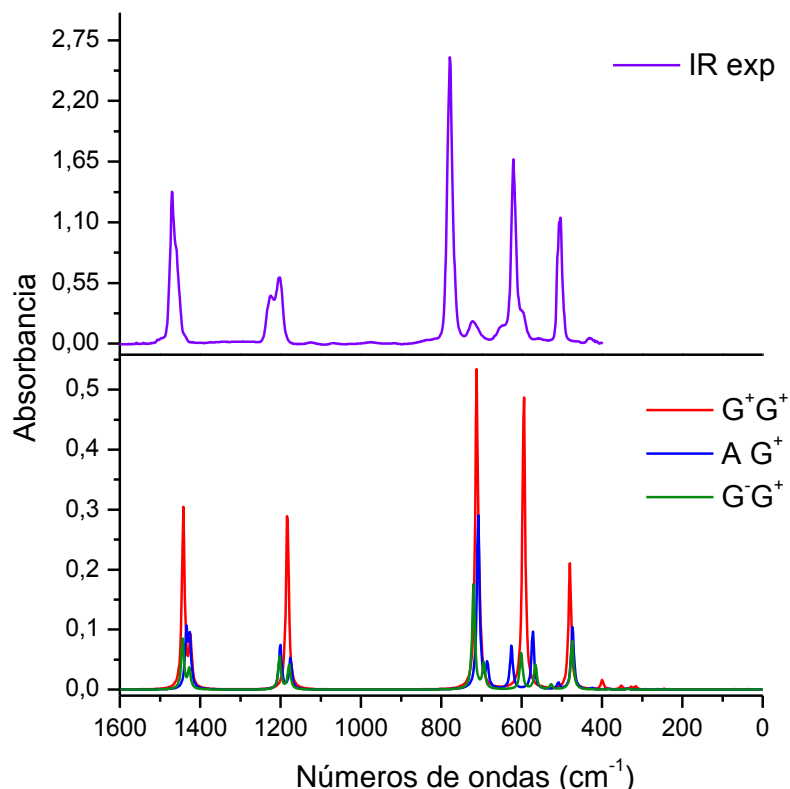
Por último, se calcularon las frecuencias vibracionales de los diferentes conformeros optimizados, lo que permitió, en primer lugar, caracterizar las estructuras obtenidas como mínimos de energía debido a la ausencia de frecuencias imaginarias. Además, como se discutirá más adelante, la predicción de los espectros teóricos de cada uno de los conformeros resultó de gran ayuda para la interpretación de los espectros experimentales, fundamentalmente los espectros de matrices tomados variando la temperatura a la que fue sometida la muestra diluida en un gas inerte antes del depósito.

## 2. 5. Estudios vibracionales

Las Figuras 2.5 y 2.6 muestran los espectros IR del gas y Raman del líquido del  $\text{ClSO}_2\text{OSO}_2\text{Cl}$  junto con los espectros teóricos utilizando el modelo B3P86/6-31+G(d) y teniendo en cuenta cada conformero y su proporción a temperatura ambiente. El espectro IR en fase gas se midió a temperatura ambiente en una celda

para gases de 10 cm de paso óptico, provista de ventanas de silicio con una resolución de 1 cm<sup>-1</sup> y 32 barridos y el espectro Raman del líquido se midió a temperatura ambiente, utilizando un tubo capilar en la región de 3500 a 100 cm<sup>-1</sup> con resolución de 4 cm<sup>-1</sup> y 512 barridos. Para la excitación de la muestra se usó un láser Nd-YAG de 1064 nm con una potencia de 1,4 A. Sorpresivamente, la comparación de estos espectros con los reportados en la literatura<sup>2,12</sup> revela la ausencia de algunas bandas en los espectros medidos en este trabajo, probablemente atribuibles a impurezas presentes en las medidas anteriores. Se realizó por lo tanto una nueva asignación de los espectros. En la Tabla 2.3 se presentan los valores experimentales de los números de ondas obtenidos en los espectros IR del gas y Raman del líquido para el cloruro de piro sulfurilo.

El análisis de los espectros IR en fase gas y Raman del líquido se realizó teniendo en cuenta los resultados teóricos de los espectros vibracionales de cada conformero así como su proporción a temperatura ambiente realizados con la aproximación B3P86/6-31+G(d). Además la asignación de las bandas se llevó a cabo por comparación con los espectros anteriormente reportados para esta especie.<sup>2,12</sup>



**Figura 2.5.** Espectro vibracional del  $\text{ClSO}_2\text{OSO}_2\text{Cl}$ : Espectro FTIR de la fase vapor (arriba) y teóricos (abajo) para los diferentes conformeros, pesados por la abundancia teórica, empleando el nivel de aproximación B3P86/6-31+G(d).

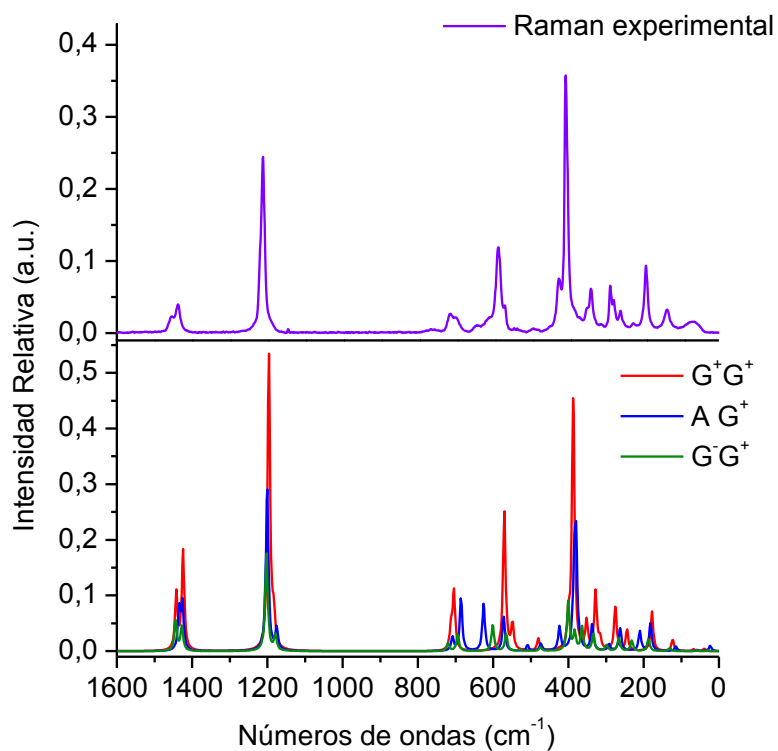
El espectro IR en fase gas presenta dos bandas solapadas correspondientes a los estiramientos antisimétricos del  $\text{SO}_2$  ubicadas a  $1470\text{ cm}^{-1}$  y  $1459\text{ cm}^{-1}$ . Los cálculos teóricos para estos modos normales de vibración arrojan un valor de  $1442$  y  $1424\text{ cm}^{-1}$  respectivamente (B3P86/6-31+G(d))

En la zona del estiramiento simétrico del  $\text{SO}_2$  ( $\nu_s(\text{SO}_2)$ ) se presentan dos bandas solapadas ubicadas a  $1224\text{ cm}^{-1}$  y  $1201\text{ cm}^{-1}$ . Los resultados teóricos predicen que estos modos normales se localizan a  $1202$  y  $1183\text{ cm}^{-1}$  empleando el modelo B3P86/6-31+G(d) y  $1173$  y  $1154\text{ cm}^{-1}$  usando B3LYP/6-311+G(d).

Simon y Lehmann<sup>12</sup> reportaron que el estiramiento  $\nu_{as}(\text{SO}_2)$  se ubica a  $1470\text{ cm}^{-1}$  como una sola banda, mientras que los valores experimentales para el  $\nu_s(\text{SO}_2)$  ( $1225$  y  $1201\text{ cm}^{-1}$ ) presentaron buena correlación con este trabajo de Tesis. Estos

autores reportan además varias bandas sin asignación, ubicadas a 1370, 1355, 1340, 1065, 1025, 880, 852 y  $642\text{ cm}^{-1}$ . Estas absorpciones no fueron observadas en nuestros estudios, lo cual demuestra la presencia de contaminación en los espectros reportados previamente por estos autores.

Los demás modos estudiados presentaron buena correlación con los resultados reportados anteriormente, así como los resultados computacionales. De los dos modelos computacionales estudiados, el que presentó mejor correlación fue B3P86/6-31+G(d).



**Figura 2.6.** Espectro vibracional del  $\text{ClSO}_2\text{OSO}_2\text{Cl}$ : Espectro Raman del líquido (arriba) y teóricos (abajo) para los diferentes conformeros, pesados por la abundancia teórica, empleando el nivel de aproximación B3P86/6-31+G(d).

Algunas de las asignaciones de las bandas del espectro Raman aquí presentadas difieren levemente de las propuestas por Gillespie y Robinson.<sup>2</sup> Por ejemplo la banda debida al estiramiento antisimétrico del  $\text{SO}_2$  fue reportada a  $1462\text{ cm}^{-1}$ , mientras que en el espectro presentado en la Figura 2.6 dicha banda se

ubica a 1455 cm<sup>-1</sup>. Lo mismo sucede en la zona del estiramiento simétrico del SO<sub>2</sub>, en la cual estos autores asignan dos bandas a 1209 y 1189 cm<sup>-1</sup>, mientras que en el espectro aquí presentado se encuentran a 1224 y 1201 cm<sup>-1</sup>.

## **2. 6. Aislamiento en matrices**

Se midieron espectros FTIR del ClSO<sub>2</sub>OSO<sub>2</sub>Cl aislado en matrices de argón sólido, variando la temperatura a la que se somete la mezcla de matriz previo al depósito. En las condiciones de matriz se produce una disminución de las interacciones intermoleculares, como consecuencia de la extrema dilución del sistema y el aislamiento de la especie en el gas inerte, así como también un impedimento para la rotación en el entorno rígido. Por lo tanto, en los espectros de matriz es posible, en general, observar absorciones correspondientes a diferentes conformeros, debido a que las bandas se presentan más agudas que en el caso de fase gaseosa (con estructura rotacional) o fase condensada (en donde predominan las interacciones intermoleculares).

No obstante, para el estudio conformacional de especies aisladas en matrices inertes, debe tenerse en cuenta la ocurrencia del desdoblamiento de las señales causado por el llamado “efecto de matriz”. Un compuesto aislado interacciona débilmente con el entorno rígido generado por el gas “inerte” utilizado. De esta manera, si la especie estudiada se deposita en entornos de Ar diferentes, el espectro vibracional de moléculas idénticas alojadas en estos diferentes “sitios” de la matriz, presentarán un espectro vibracional levemente diferente, resultando en algunos casos en la observación de bandas desdobladas.

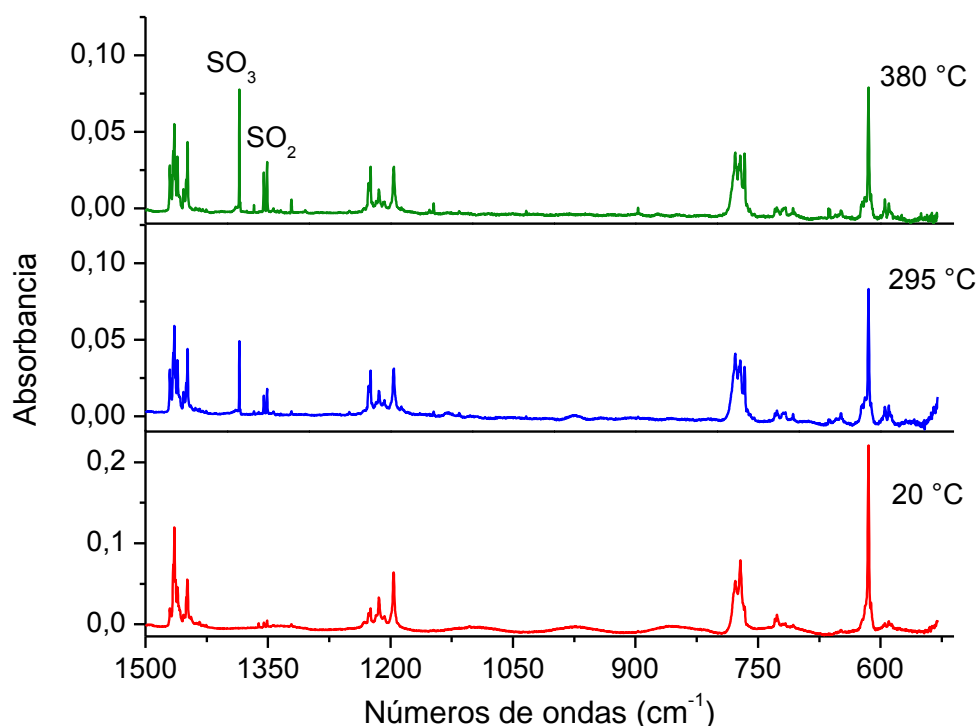
Para poder discernir entre estos dos posibles efectos se realizó el depósito de la muestra aislada en Ar sometida a diferentes temperaturas previo al depósito a fin de variar el equilibrio conformacional, y con él la intensidad relativa de las absorciones originadas en diferentes conformaciones. Por otro lado, se asume que

la eventual formación de sitios de matriz no es afectada por la variación de la temperatura del depósito.

### **Procedimiento**

Unos pocos miligramos de ClSO<sub>2</sub>OSO<sub>2</sub>Cl fueron condensados en una trampa en U conectada a la entrada del equipo de matriz, compuesta por un tubo de cuarzo de diámetro interno de 4 mm y una abertura de salida de 1 mm de diámetro. La temperatura del tubo se puede controlar por calentamiento del tubo de entrada en un trayecto de 20 mm de longitud. Un flujo de Ar (2 mmol h<sup>-1</sup>) se dirigió a la muestra que se mantuvo en la trampa en U a -65 °C, y la mezcla de gases resultante se condensó en el soporte de la matriz (una placa de cobre con aleación de rodio) enfriado a 15 K. Los espectros obtenidos al variar la temperatura de la muestra aislada en Ar antes del depósito se muestran en la Figura 2.7.



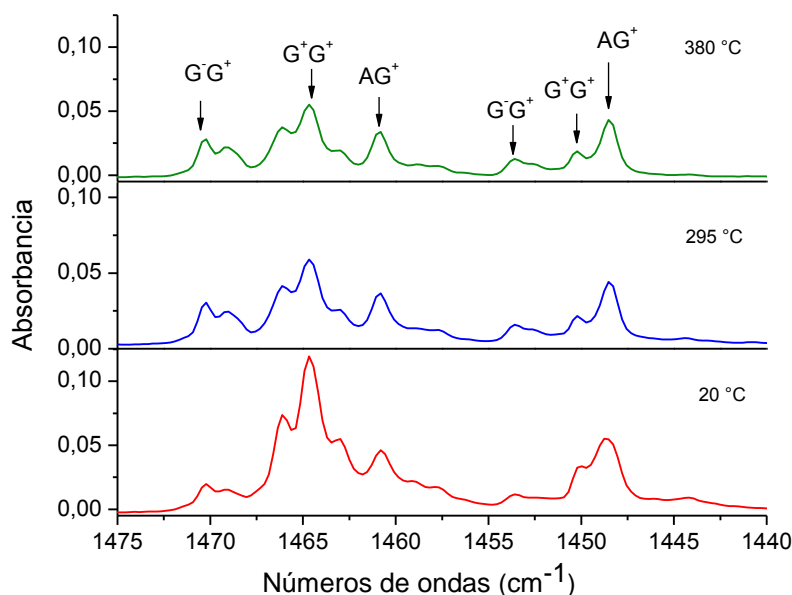


**Figura 2.7.** Espectro FTIR del  $\text{ClSO}_2\text{OSO}_2\text{Cl}$  aislado en matriz de Ar a diferentes temperaturas de entrada, previo al depósito.

Al aumentar la temperatura de la mezcla del compuesto con el gas inerte previo al depósito se producen dos fenómenos. Por un lado, el aumento de la temperatura provoca un cambio en las poblaciones de los diferentes conformeros, aumentando la abundancia relativa de los conformeros menos estables a expensas de la población relativa de la forma más estable. La identificación de las absorciones que crecen en forma relativa con el aumento de la temperatura, como así también aquellas que disminuyen su intensidad relativa, constituye un criterio muy útil para la asignación de las bandas a los distintos conformeros. Por otro lado, el aumento de la temperatura produce la pirolisis o descomposición térmica de la muestra. Por lo tanto, al aumentar la temperatura, no solo cambia la proporción relativa de los diferentes conformeros sino que se generan especies, en general más pequeñas que el compuesto de partida, que luego son detectadas en el espectro de la matriz.

Los espectros del  $\text{ClSO}_2\text{OSO}_2\text{Cl}$  aislados en una matriz de argón, tomados a diferentes temperaturas previas al depósito, son interpretados a través del equilibrio entre los conformeros  $\text{G}^+\text{G}^+$ ,  $\text{AG}^+$  y  $\text{G}^-\text{G}^+$ . Se realizó un detallado análisis del comportamiento de las bandas con respecto a las temperaturas, lo que permitió distinguir las absorciones correspondientes a cada uno de los conformeros. Debido al grado de complejidad de las diferentes regiones del espectro se muestran algunas zonas ampliadas. Esto será de utilidad para verificar que las diferentes bandas observadas se deben a la presencia de varios conformeros.

**Región de 1475 a 1440  $\text{cm}^{-1}$**  En esta región se presentan los estiramientos antisimétricos de los grupos  $\text{SO}_2$  ( $\nu_{\text{as}}(\text{SO}_2)$ ) presentes en la molécula. Las absorciones fueron asignadas a los diferentes conformeros con la ayuda de las predicciones de los espectros teóricos y teniendo en cuenta además el porcentaje poblacional teórico calculado mediante la ecuación de Boltzmann. Los resultados se encuentran plasmados en la Tabla 2.3.

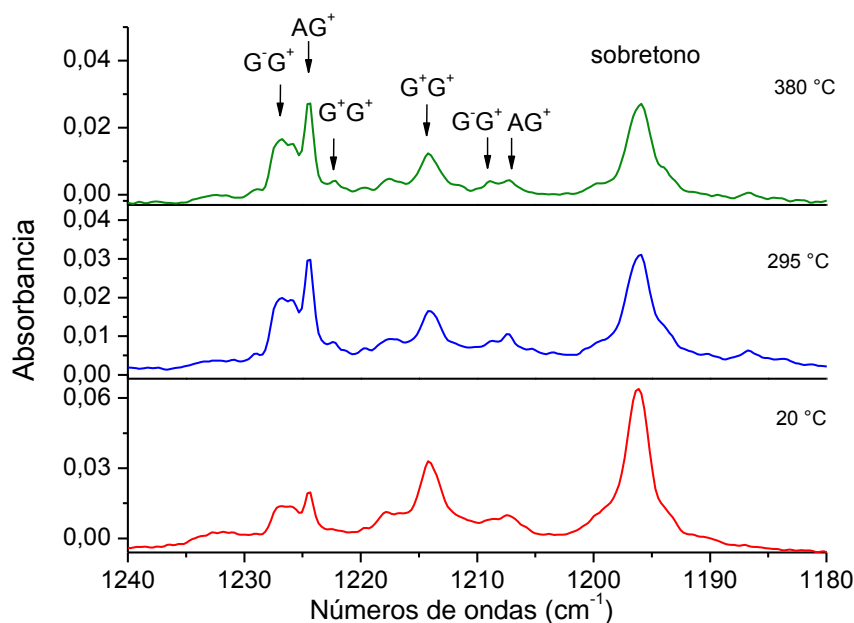


**Figura 2.8.** Región del espectro IR del  $\text{ClSO}_2\text{OSO}_2\text{Cl}$  aislado en matriz de argón correspondiente al estiramiento antisimétrico del grupo  $\text{SO}_2$ , depositado a partir

de la mezcla a temperatura ambiente (trazo rojo), a 295 °C (trazo azul) y a 380 °C (trazo verde).

En la Figura 2.8 se señalan las bandas correspondientes a cada conformero. Se espera que las bandas debidas al conformero  $G^+G^+$  sean las más abundantes cuando la temperatura de la muestra antes del depósito es cercana a la ambiente, y que disminuyan al incrementar la temperatura. Este comportamiento está en buen acuerdo con el observado para la banda ubicada alrededor de  $1464,7\text{ cm}^{-1}$ , que se asigna por lo tanto a la forma más estable. Para el grupo de bandas correspondientes al segundo estiramiento antisimétrico del  $\text{SO}_2$  se observa que la banda a  $1448,8\text{ cm}^{-1}$  correspondiente al conformero  $AG^+$  presenta mayor intensidad que la banda debido al conformero  $G^+G^+$ , resultados que fueron adecuadamente predichos por los cálculos teóricos como se muestra en la Tabla 2.3.

**Región de  $1240$  a  $1180\text{ cm}^{-1}$**  Los cálculos teóricos predicen que las bandas correspondientes a los conformeros  $AG^+$  y  $G^+G^+$  presentan mayor intensidad que la banda debida al conformero  $G^+G^+$ . Debido a esto, las bandas a  $1226,7$  y  $1224,3\text{ cm}^{-1}$  ( Figura 2.9) fueron asignadas a los conformeros  $G^+G^+$  y  $AG^+$ , respectivamente, mientras que la banda a  $1222,2\text{ cm}^{-1}$  fue asignada al conformero  $G^+G^+$ . También se observa a  $1196,2\text{ cm}^{-1}$  el sobretono del modo  $\delta(\text{SO}_2)$  del conformero  $G^+G^+$ , intensificado por resonancia de Fermi.



**Figura 2.9.** Región del espectro IR del  $\text{ClSO}_2\text{OSO}_2\text{Cl}$  aislado en matriz de argón correspondiente al estiramiento simétrico del grupo  $\text{SO}_2$ , depositado a partir de la mezcla a temperatura ambiente (trazo rojo), a 295 °C (trazo azul) y a 380 °C (trazo verde).

Los demás modos se analizaron de manera similar, encontrando una buena correlación entre las diferencias obtenidas a partir de los cálculos teóricos para los números de ondas de los diferentes confórmeros y las variaciones de las intensidades con el incremento de la temperatura. La presencia de un equilibrio entre 3 confórmeros permitió la asignación completa de cada modo normal de vibración. En la Tabla 2.3 se presentan los valores de los números de ondas experimentales de los espectros IR del gas, Raman del líquido y FTIR en matriz de Ar, los valores teóricos calculados empleando los modelos B3P86/6-31+G(d) y B3LYP/6-311+G(d), conjuntamente con la asignación propuesta para cada modo normal de vibración.

**Tabla 2.3.** Números de ondas experimentales de los espectros IR de la fase gas, Raman del líquido e IR de matrices de gases inertes para el cloruro de piro sulfurilo.

IR <sup>a</sup>	Experimental			Teórico			Asignación propuesta <sup>c</sup>
	IR (gas)	Raman <sup>b</sup>	Raman (líq)	Matriz Ar	B3P86/6-31+G(d)	B3LYP/6-311+G(d)	
				1470,2	1444 (260)	1412 (276)	$\nu_{as} SO_2$ G-G+
1470	1470	1462	1455	1464,7	1442 (291)	1410 (302)	$\nu_{as} SO_2$ G+G+
				1460,8	1434 (204)	1402 (204)	$\nu_{as} SO_2$ AG+
				1453,6	1427 (104)	1396 (94)	$\nu_{as} SO_2$ G-G+
	1459	1442	1438	1450,2	1424 (76)	1393 (69)	$\nu_{as} SO_2$ G+G+
				1448,8	1425 (175)	1394 (184)	$\nu_{as} SO_2$ AG+
1225	1224	1209	1214	1226,7	1202 (173)	1173 (177)	$\nu_s SO_2$ G-G+
				1224,3	1201 (167)	1170 (164)	$\nu_s SO_2$ AG+
				1222,2	1196 (<1)	1167 (<1)	$\nu_s SO_2$ G+G+
1201	1201	1189		1214,2	1183 (293)	1154 (291)	$\nu_s SO_2$ G+G+
				1208,9	1179 (130)	1150 (127)	$\nu_s SO_2$ G-G+
				1207,2	1175 (114)	1146 (117)	$\nu_s SO_2$ AG+
				1196,2			2 $\delta SO_2$
				777,8	708 (636)	660 (583)	$\nu_{as} S_2O$ AG+
778	778	760	718	771,6	712 (503)	667 (59)	$\nu_{as} S_2O$ G+G+
				766,3	720 (544)	672 (421)	$\nu_{as} S_2O$ G-G+
723	721	716	707	726,8	704 (61)	663 (447)	$\nu_s S_2O$ G+G+
				716,5	694 (132)	656 (223)	$\nu_s S_2O$ G-G+
				707,1	686 (85)	647 (116)	$\nu_s S_2O$ AG+
				648,5	625 (161)	611 (164)	$\delta SO_2$ AG+
				622,1	601 (196)	582 (173)	$\delta SO_2$ G-G+

618	620	621	615	614,8	595 (483)	576 (518)	$\delta \text{SO}_2 \text{ G+G+}$
595	596	607	592	594,7	572 (212)	555 (217)	$\delta \text{SO}_2 \text{ AG+}$
				589,9	566 (128)	551 (127)	$\delta \text{SO}_2 \text{ G-G+}$
				-	570 (1)	551 (<1)	$\delta \text{SO}_2 \text{ G+G+}$
					549 (1)	542 (2)	$\delta \text{SOS G+G+}$
					508 (23)	498 (22)	$\delta \text{SOS AG+}$
	557	593	575		527 (25,5)	517 (28)	$\delta \text{SOS G-G+}$
502	503	560	500		480 (203,0)	475 (241)	$\rho \text{SO}_2 \text{ G+G+}$
					473 (234,9)	467 (270)	$\rho \text{SO}_2 \text{ AG+}$
					474 (254,7)	467 (317)	$\rho \text{SO}_2 \text{ G-G+}$
		490	432		440 (15,3)	376 (32)	$\rho \text{SO}_2 \text{ G+G+}$
					424 (5,4)	418 (9)	$\rho \text{SO}_2 \text{ AG+}$
					401 (<1)	381 (2)	$\rho \text{SO}_2 \text{ G-G+}$
		427	414		387 (<1)	366 (<1)	$\nu \text{SCL G+G+}$
					385 (2,1)	365 (4)	$\nu \text{SCL AG+}$
					383 (1,5)	363 (4)	$\nu \text{SCL G-G+}$
		412	359		352 (6,3)	345 (12)	$\nu \text{SCL G+G+}$
					380 (1,6)	362 (6)	$\nu \text{SCL AG+}$
					364 (1,3)	353 (6)	$\nu \text{SCL G-G+}$
		370	347		328 (3,8)	316 (3)	$\tau \text{ClSOS G+G+}$
					337 (4,6)	327 (8)	$\tau \text{ClSOS AG+}$
					334 (4,5)	324 (6)	$\tau \text{ClSOS G-G+}$
		353	322		316 (4,8)	310 (5)	$\omega \text{SCL G+G+}$
					292 (1,7)	288 (2)	$\omega \text{SCL AG+}$
					299 (<1)	292 (1)	$\omega \text{SCL G-G+}$
		326	296		275 (<1)	270 (<1)	$\omega \text{SCL G+G+}$
					263 (1,7)	259 (4)	$\omega \text{SCL AG+}$

		266 (<1)	262 (<1)	$\omega$ SCl <sub>G-G+</sub>
298	270	244 (1,3)	241 (3)	$\nu$ SOS <sub>G+G+</sub>
		210 (<1)	207 (<1)	$\nu$ SOS <sub>AG+</sub>
		232 (2,1)	229 (4)	$\nu$ SOS <sub>G-G+</sub>
273	202	178 (<1)	173 (<1)	$\tau$ SOSCl <sub>G+G+</sub>
		182 (<1)	175 (2)	$\tau$ SOSCl <sub>AG+</sub>
		187 (<1)	180 (<1)	$\tau$ SOSCl <sub>G-G+</sub>
235	147	123 (<1)	118 (<1)	$\omega$ SCl <sub>G+G+</sub>
		115 (<1)	109 (<1)	$\omega$ SCl <sub>AG+</sub>
		131 (<1)	123 (<1)	$\omega$ SCl <sub>G-G+</sub>
200		68 (1,0)	64 (<1)	$\omega$ SCl <sub>G+G+</sub>
		58 (<1)	58 (<1)	$\omega$ SCl <sub>AG+</sub>
		60 (<1)	58 (<1)	$\omega$ SCl <sub>G-G+</sub>
147		39 (<1)	35 (<1)	$\delta$ SOS <sub>G+G+</sub>
		23 (<1)	23 (<1)	$\delta$ SOS <sub>AG+</sub>
		30 (<1)	32 (<1)	$\delta$ SOS <sub>G-G+</sub>

Los números entre paréntesis indican la intensidad teórica, expresada en Km/mol.

<sup>a</sup> Ref. 12

<sup>b</sup> Ref. 2

<sup>c</sup>  $\nu$  = estiramiento;  $\delta$  = deformación;  $\rho$  = deformación rocking;  $\omega$  = deformación "wagging"  $\tau$  = torsión; s = simétrico; as = antisimétrico.

### Pirólisis del $\text{ClSO}_2\text{OSO}_2\text{Cl}$

Además del aumento relativo de las absorciones de los confórmeros menos estables, las experiencias de pirólisis dieron lugar a la aparición de nuevas bandas originadas por productos de descomposición térmica. La señal aguda a  $1385\text{ cm}^{-1}$  que se observa en la Figura 2.7 fue asignada a la formación de  $\text{SO}_3$  monomérico, generado por descomposición térmica del  $\text{ClSO}_2\text{OSO}_2\text{Cl}$ , por comparación con reportes de esta especie aislada en matriz de Ar.<sup>1,9</sup> Las bandas observadas a  $1321,5$ ,  $1351,0$  y  $1355,1\text{ cm}^{-1}$  (Figura 2.7) coinciden con las absorciones características del  $\text{SO}_2$  aislado en matriz de Ar.<sup>13</sup> Sería esperable entonces que la formación de  $\text{SO}_2$  y  $\text{SO}_3$  dejara como resultado, además, la formación de  $\text{Cl}_2$ . Sin embargo este resultado no pudo ser verificado en estas experiencias debido a que esta especie, al ser una molécula diatómica homonuclear, no es activa en IR. A partir de estos resultados puede plantearse el siguiente mecanismo de descomposición térmica del cloruro de piro sulfurilo:



### Fotólisis del $\text{ClSO}_2\text{OSO}_2\text{Cl}$

Se estudió la fotólisis del cloruro de piro sulfurilo, tanto en matriz de Ar como en fase gaseosa, empleando luz UV-visible con longitudes de onda entre 200 y 800 nm. En ambos casos el compuesto se mantuvo inalterado, es decir que es fotoquímicamente estable cuando se somete a radiación no ionizante, que corresponde, como se mencionó en la Introducción de este Trabajo, a la radiación que incide en la tropósfera. Como se presentará más adelante, en el Capítulo 7, el compuesto sí fotoliza cuando es sometido a radiación ionizante, en particular a radiación de Ultravioleta de Vacío y Rayos X suaves, accesible recién en la región de la atmósfera denominada ionósfera. En el Capítulo 7 se estudiarán los productos y mecanismos de fragmentación de la molécula cuando es sometida a luz ionizante.



## 2. 7. Referencias bibliográficas

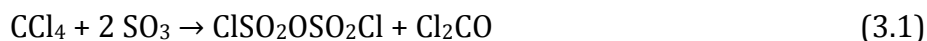
1. Romano, R. M.; Della Védova, C. O.; Beckers, H.; Willner, H. Photochemistry of  $\text{SO}_2/\text{Cl}_2/\text{O}_2$  gas mixtures: Synthesis of the new peroxide  $\text{ClSO}_2\text{OOSO}_2\text{Cl}$ . *Inorg. Chem.* **2009**, 48(5), 1906-1910.
2. Gillespie, R. J.; Robinson, E. A. The Raman spectra of some polysulphuryl chlorides and fluorides. *Can. J. Chem.* **1961**, 39, 2179-2188.
3. Hayek, E.; Koller, W. Pyrosulfurylfluorid. *Monatsh. Chem.* **1951**, 82, 942-943.
4. Lawrence Hencer, J.; Bauer, S. H. The molecular structures of the polysulfuryl fluorides by vapour phase electron diffraction:  $\text{S}_2\text{O}_5\text{F}_2$  and  $\text{S}_3\text{O}_8\text{F}_2$ . *Can. J. Chem.* **1973**, 51, 2047-2054.
5. Blake, A. J.; Zak, Z. Structure of disulfuryl difluoride at 100 K. *Acta cryst.* **1993**, C 49, 7-9.
6. Gillespie, R. J.; Robinson, E. A.; Characteristic vibrational frequencies of the SOS group. *Spectrochim. Acta.* **1963**, 19, 741-746.
7. Gillespie, R. J.; Robinson, E. A. Characteristic vibrational frequencies of compounds containing Si-O-Si, P-O-P, S-O-S, and Cl-O-Cl bridging groups. Force constants and bond orders for the bridge bonds. *Can. J. Chem.* **1964**, 42(11), 2496-503.
8. Brauer, G. Handbook of preparative inorganic chemistry. **1963** 2 Ed. Academic Press Vol. I y II.
9. Givan, A.; Loewenschuss, A.; Nielsen, C. J.; Rozenberg, M. FTIR and computational studies of pure and water containing  $\text{SO}_3$  species in solid argon matrices. *J. Mol. Struct.* **2007**, 820 21-34.
10. Alvarez, E.; Blanco, J. Activation of sulfur dioxide oxidation monolithic catalyst by flue gas treatment. *Appl. Catal., B.* **2003**, 41, 53-60.

11. Castellano, E.; Schumacher, H. J. Die Kinetik der thermischen reaktion zwischen Bis-fluorsulfurylperoxid (F<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>6</sub>) und Schwefeldioxid. *Z. Physik. Chem.* **1964**, 43, 66-70.
12. Simon, A.; Lehmann, R. Spektroskopische untersuchungen am trisulfurylchlorid das ultrarotspektrum des disulfurylchlorides *Z. Anor. Allg. Chem.* **1961**, 311, 212-223.
13. Chaabouni, H.; Schriver-Mazzouli, L.; Schriver, A. Conversion of SO<sub>2</sub> to SO<sub>3</sub> by in situ photolysis of SO<sub>2</sub> and O<sub>3</sub> mixtures isolated in argon matrixes: Isotopic effects. *J. Phys. Chem. A.* **2000**, 104, 3498–3507.

## Capítulo

**3****CLOROSULFONATO DE CLOROCARBONILO,  $\text{ClC(O)OSO}_2\text{Cl}$** **3. 1. Introducción**

La reacción entre  $\text{CCl}_4$  y  $\text{SO}_3$  ha sido extensamente estudiada y constituye el principal método para la obtención del cloruro de piro sulfurilo,  $\text{ClSO}_2\text{OSO}_2\text{Cl}$ .<sup>1</sup> La reacción reportada para la preparación de este compuesto se lleva a cabo a presión atmosférica en un matraz de vidrio provisto de un refrigerante que permite trabajar a reflujo. La salida del refrigerante se conecta a un tubo de desecación que permite proteger el sistema de la humedad ambiente y a través del cual se produce la eliminación de los productos gaseosos en una campana de extracción. La reacción puede describirse según la siguiente ecuación:

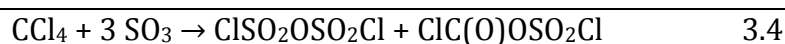


A temperatura ambiente la reacción se encuentra muy poco desplazada hacia los productos, por lo cual se debe incrementar la temperatura controladamente en un baño hasta aproximadamente 90 °C. Luego de dos horas se observa la disolución total del  $\text{SO}_3$  y finaliza el desprendimiento de  $\text{Cl}_2\text{CO}$ , obteniendo un líquido pardo. El producto obtenido se aísla mediante destilación fraccionada recogiendo la fracción que destila entre 135 y 160 °C, que está constituida mayoritariamente por  $\text{ClSO}_2\text{OSO}_2\text{Cl}$  y algo de  $\text{HSO}_3\text{Cl}$ . La purificación se lleva a cabo enfriando exteriormente el recipiente con hielo, además de añadir trocitos de hielo a la mezcla y agitar enérgicamente. El  $\text{HSO}_3\text{Cl}$  se hidroliza con desprendimiento de  $\text{HCl}$ , en tanto que el  $\text{ClSO}_2\text{OSO}_2\text{Cl}$  es apenas atacado. La adición de hielo se interrumpe cuando cesa la liberación de vapores. El líquido se deja reposar varias horas en frío, luego se vierte en una ampolla de decantación junto

con una pequeña cantidad de H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> concentrado o de agua fría para lograr que el ClSO<sub>2</sub>OSO<sub>2</sub>Cl quede debajo de la capa acuosa. El producto separado se seca con P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> y se destila a presión atmosférica, al abrigo de la humedad ambiente. La fracción que destila entre 150 y 153 °C se recoge y destila nuevamente a presión reducida. El líquido obtenido es incoloro, de olor característico, en contacto con el aire humea débilmente y se enturbia a causa de la separación de H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>. Tiene punto de fusión de -37 °C y un punto de ebullición de 152-153 °C.<sup>2</sup>

En este trabajo de Tesis se preparó el ClSO<sub>2</sub>OSO<sub>2</sub>Cl, como se describió en el Capítulo 2, a partir de la reacción (3.1). Para llevar a cabo los estudios allí descritos se requirió de una cantidad relativamente pequeña de muestra, del orden de miligramos. Es por eso que se decidió optimizar la síntesis trabajando con un sistema cerrado, que evitara el contacto con la humedad ambiente, y ensayando diferentes proporciones de los reactivos CCl<sub>4</sub> y SO<sub>3</sub>. Trabajando en condiciones de vacío y en exceso de SO<sub>3</sub> se obtuvo, además del cloruro de piro sulfurilo, un segundo compuesto que no pudo ser identificado como ninguno de los subproductos de dicha reacción reportados hasta el momento, de acuerdo a su espectro IR. Como se mostrará en este Capítulo, el análisis de los espectros vibracionales de esta especie desconocida permitió determinar que se trata del clorosulfonato de clorocarbonilo, ClC(O)OSO<sub>2</sub>Cl.

A partir de este hallazgo surgió el interés por determinar el mecanismo de formación de esta especie, además del interés en dilucidar por qué no había sido detectado con anterioridad. Como se detallará más adelante, se llegó a la conclusión que el mecanismo más factible para la formación de la especie ClC(O)OSO<sub>2</sub>Cl es el siguiente:



La principal diferencia de la reacción realizada en este trabajo respecto a la preparación reportada<sup>2</sup> es que en este caso, utilizando un sistema cerrado se impidió el escape del fosgeno. Al poner en contacto el fosgeno con la mezcla de reacción se posibilita el segundo paso del mecanismo, en donde se logra la inserción del SO<sub>3</sub> en el Cl<sub>2</sub>CO.

Para corroborar la factibilidad de este mecanismo, planteado en las ecuaciones (3.2 y 3.3), se decidió estudiar el segundo paso, es decir la reacción entre Cl<sub>2</sub>CO y SO<sub>3</sub>. Se encararon tres estudios diferentes: el estudio en fase condensada (que fue realizado por la Dra. Romano en el Laboratorio de Química Inorgánica de la Universidad de Wuppertal, dirigido por el Prof. Helge Willner), en fase gaseosa y la fotoquímica en fase gaseosa. Estas experiencias, junto con la preparación, caracterización y estudio vibracional del nuevo compuesto ClC(O)OSO<sub>2</sub>Cl, se presentan en este Capítulo. Se están realizando, además, estudios de difracción de electrones en fase gaseosa en colaboración con el Prof. Norbert Mitzel, para determinar la estructura y las propiedades conformacionales de este compuesto.

### **3. 2. Estudio de la reacción entre CCl<sub>4</sub> y SO<sub>3</sub> en fase condensada**

Como se mencionó en la introducción de este Capítulo, se realizaron diferentes reacciones entre CCl<sub>4</sub> y SO<sub>3</sub> en sistemas cerrados a presión autógena, variando la proporción de los reactantes. El procedimiento experimental se inició con la preparación del reactivo SO<sub>3</sub>, como se describió en el Capítulo anterior. Para ello se calentó una muestra de K<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>7</sub> o Na<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>7</sub> en un recipiente con salida lateral, conectado a una trampa en U enfriada con nitrógeno líquido en la que se condensó el SO<sub>3</sub> liberado en la descomposición térmica de la sal.

El SO<sub>3</sub> así obtenido se condensa en un recipiente de reacción provisto de una llave Young y conectado a la línea de vacío. Posteriormente se condensa el CCl<sub>4</sub>, y la mezcla se mantiene en agitación durante 2 horas a 80 °C aproximadamente. Hasta una temperatura cercana a 65 °C todavía se alcanzan a

ver restos de SO<sub>3</sub> sin disolver, mientras que a 80°C se puede observar como la mezcla se vuelve homogénea, comienza la ebullición y el líquido se torna de color pardo.

Al aumentar la proporción de SO<sub>3</sub> con respecto al CCl<sub>4</sub> en la mezcla de reacción (2:1, 3:1 y 4:1), además del cloruro de piro sulfurilo, se observó la formación de una sustancia diferente, con un espectro IR característico de una especie carbonílica. Un análisis posterior permitió la identificación de esta nueva especie como clorosulfonato de clorocarbonilo, ClC(O)OSO<sub>2</sub>Cl. Como se discutió anteriormente, un factor determinante para la formación de este producto es que la reacción se realice en un sistema cerrado, que permita el contacto del fosgeno formado con la mezcla de reacción. Tal como se propuso en el mecanismo planteado para la ecuación (3.4), que describe la reacción, el fosgeno resulta ser un intermediario necesario para la formación del nuevo compuesto.

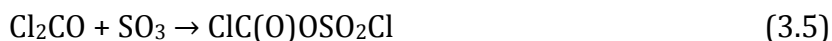
Analizando los diferentes ensayos realizados, variando la proporción SO<sub>3</sub>:CCl<sub>4</sub> entre 2:1, 3:1 y 4:1, se concluyó que en todos los casos se formó el producto ClC(O)OSO<sub>2</sub>Cl. Los mejores resultados, teniendo en cuenta el rendimiento hacia la formación de dicho producto y la facilidad para el trabajo de aislamiento y purificación posterior, se obtuvieron cuando se emplearon tres moles de SO<sub>3</sub> por cada mol de CCl<sub>4</sub>.

La purificación se realizó mediante sucesivas destilaciones “trampa a trampa” en línea de vacío, empleando 3 trampas en U sumergidas en baños de alcohol enfriado a -50 y -110 °C y la última en nitrógeno líquido (-196 °C). El compuesto ClC(O)OSO<sub>2</sub>Cl quedó retenido en la trampa mantenida a -50 °C; en la trampa a -110 °C se encontraron pequeñas cantidades de ClC(O)OSO<sub>2</sub>Cl con ClSO<sub>2</sub>OSO<sub>2</sub>Cl y en la trampa sumergida en nitrógeno líquido se retuvieron pequeñas cantidades de fosgeno y CCl<sub>4</sub> sin reaccionar. El progreso de la destilación fue seguido mediante espectroscopia FTIR en fase gaseosa usando una celda para gases con ventanas de silicio.

### 3. 3. Estudio de la reacción entre $\text{Cl}_2\text{CO}$ y $\text{SO}_3$ en fase condensada

En primer lugar se diseñó una celda para poder seguir la reacción por espectroscopia Raman compuesta por un tubo de 5 mm, un reservorio esférico y una llave Young. Se realizaron mezclas de los reactantes en proporciones variables ( $\text{Cl}_2\text{CO}:\text{SO}_3$  entre 1:1 y 2:1). Se determinó que las mezclas resultaron estables a temperatura ambiente y hasta 50 °C (los reactantes se mantuvieron en contacto por más de 3 días). No se calentó a mayor temperatura por la elevada presión del fosgeno (aproximadamente 1,6 atm a 20 °C).

Se decidió entonces preparar mezclas de los reactantes en exceso de fosgeno ( $\text{Cl}_2\text{CO}:\text{SO}_3$  2:1) en tubos de vidrio de 6 mm sellados al vacío. La reacción se mantuvo a aproximadamente 80 °C (el fosgeno tiene más de 8 atm a esta temperatura). En la primera experiencia la mezcla se dejó reaccionando 2 horas, se abrió y se midió un espectro Raman utilizando la celda descrita anteriormente. En estas condiciones se observó la formación de  $\text{ClC(O)OSO}_2\text{Cl}$ , con pequeñas cantidades de  $\text{SO}_3$  y  $\text{Cl}_2\text{CO}$  (este último en exceso). La reacción propuesta es:



que coincide con la ecuación (3.3), propuesta como segundo paso del mecanismo de la reacción (3.4). Posteriormente, una segunda mezcla se dejó reaccionar 4 horas a 80 °C. Se midió el espectro Raman en el mismo tubo de reacción. El consumo del  $\text{SO}_3$  fue casi total y la reacción hacia la formación de  $\text{ClC(O)OSO}_2\text{Cl}$  casi cuantitativa, ya que no se observaron productos secundarios en la reacción. Los espectros Raman tomados luego de varios días de mantener la muestra a temperatura ambiente en el tubo cerrado no revelaron productos de descomposición, por lo que se deduce que el compuesto es estable en esas condiciones.

### **3. 4. Estudio de la reacción entre Cl<sub>2</sub>CO y SO<sub>3</sub> en fase gaseosa**

Se realizó un ensayo de la reacción entre Cl<sub>2</sub>CO y SO<sub>3</sub> en fase gaseosa con la finalidad de elucidar posibles mecanismos e intermediarios en la producción de ClC(O)OSO<sub>2</sub>Cl. En una celda para medir espectros FTIR provista de ventanas de silicio se cargaron 2 torr de Cl<sub>2</sub>CO y 2 torr de SO<sub>3</sub> y se midieron espectros IR cada minuto, desde tiempo cero hasta 30 minutos. Los espectros no mostraron ningún cambio, desde el inicio hasta el final de la medida. En efecto, el espectro IR de la mezcla de reacción puede interpretarse como la suma de los espectros IR de los dos compuestos individuales, sin evidencias de la aparición de nuevas bandas.

### **3. 5. Estudio de la reacción fotoquímica entre Cl<sub>2</sub>CO y SO<sub>3</sub> en fase gaseosa**

La reacción fotoquímica entre Cl<sub>2</sub>CO y SO<sub>3</sub> en fase gaseosa empleando luz UV-visible con longitudes de onda entre 200 y 800 nm fue estudiada mediante espectroscopia infrarroja, siguiendo los cambios observados en los espectros en función del tiempo de irradiación. Los espectros medidos antes y después de la irradiación demostraron el decaimiento de las bandas de los reactivos y el incremento de nuevas absorciones. Estos resultados serán mostrados en detalle en el apartado 3.5.1.

### **3. 6. Propiedades físicas del ClC(O)OSO<sub>2</sub>Cl**

El ClC(O)OSO<sub>2</sub>Cl es un líquido incoloro con una densidad, a temperatura ambiente, de 0,79 g/mL. El punto de fusión es de -112 °C. Por debajo de esa temperatura el compuesto es un sólido blanco. El punto de ebullición, medido a 34 mbar, arrojó un valor de 42,0 °C.



### 3. 7. Estudios conformacionales del $\text{ClC}(\text{O})\text{OSO}_2\text{Cl}$

Las propiedades conformacionales y los espectros vibracionales del  $\text{ClC}(\text{O})\text{OSO}_2\text{Cl}$  se estudiaron utilizando cálculos computacionales con métodos derivados de los funcionales de la densidad y diferentes niveles de aproximación.

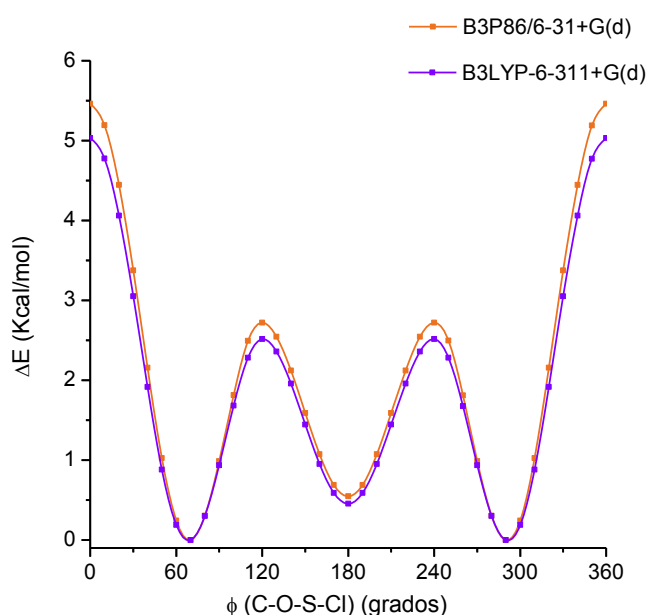
Varias conformaciones son posibles para el  $\text{ClC}(\text{O})\text{OSO}_2\text{Cl}$  dependiendo de los valores de los diferentes ángulos diedros. Para el ángulo diedro  $\phi$  ( $\text{O}=\text{C}-\text{O}-\text{S}$ ) se tuvieron en cuenta las dos posibles conformaciones planas, *syn* y *anti*, que son las conformaciones más probables para compuestos de este tipo.<sup>3</sup> Para el ángulo diedro  $\phi$  ( $\text{Cl}-\text{S}-\text{O}-\text{C}$ ) se buscaron las conformaciones más estables realizando un barrido entre 0 y 360°. Se obtuvieron dos curvas de energía potencial correspondientes a las conformaciones *syn* y *anti* alrededor del grupo  $\text{ClC}(\text{O})\text{OS}-$ , (valores de  $\phi$  ( $\text{O}=\text{C}-\text{O}-\text{S}$ ) iguales a 0 y 180°, respectivamente).

Las especies trifluorometanosulfonato de clorocarbonilo,  $\text{ClC}(\text{O})\text{OSO}_2\text{CF}_3$ <sup>3</sup> y trifluorometanosulfonato de fluorocarbonilo,  $\text{FC}(\text{O})\text{OSO}_2\text{CF}_3$ <sup>4</sup> se relacionan estrechamente con el  $\text{ClC}(\text{O})\text{OSO}_2\text{Cl}$  debido a las semejanzas en sus esqueletos. Estas especies, estudiadas anteriormente por el grupo de investigación en el que se realizó este trabajo de Tesis, corresponden a los pocos sulfonatos con preferencia conformacional *anti* en su ángulo diedro  $\phi$   $\text{C}-\text{O}-\text{S}-\text{Cl}$ . Otra especie con esta preferencia, es decir con  $\phi$   $\text{C}-\text{O}-\text{S}-\text{C} = 180^\circ$ , es por ejemplo el  $\text{CH}_3\text{OSO}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$ .<sup>5</sup> Reportes para las especies  $\text{CF}_3\text{OSO}_2\text{Cl}$ ,<sup>6</sup>  $\text{CCl}_3\text{SO}_2\text{OCH}_2\text{CF}_3$ ,<sup>7</sup>  $\text{CF}_3\text{OSO}_2\text{CF}_3$ ,<sup>8</sup>  $\text{CH}_3\text{OSO}_2\text{CF}_3$ ,<sup>9</sup>  $\text{CF}_3\text{SO}_2\text{OCH}_2\text{CF}_3$ ,<sup>10</sup>  $\text{CF}_3\text{SO}_2\text{OCH}_2\text{CH}_3$ <sup>11</sup> han permitido establecer como propiedad estructural general de los sulfonatos de tipo covalente, que la conformación *gauche* es la más estable en la mayoría de los casos.

También se determinó que la orientación synperiplanar del grupo carbonilo respecto al enlace  $\text{S}-\text{O}$  en los sulfonatos de la familia  $\text{X}-\text{C}(\text{O})\text{OSO}_2\text{CF}_3$  ( $\text{X} = \text{Cl}, \text{F}$ )<sup>3,4</sup> es la de menor energía. De manera similar, para el compuesto  $\text{ClC}(\text{O})\text{OCF}_3$ <sup>12</sup> conteniendo el mismo grupo grupo  $\text{ClC}(\text{O})\text{O}$  que la sustancia estudiada en este capítulo, se encontró que la conformación synperiplanar en torno al enlace simple

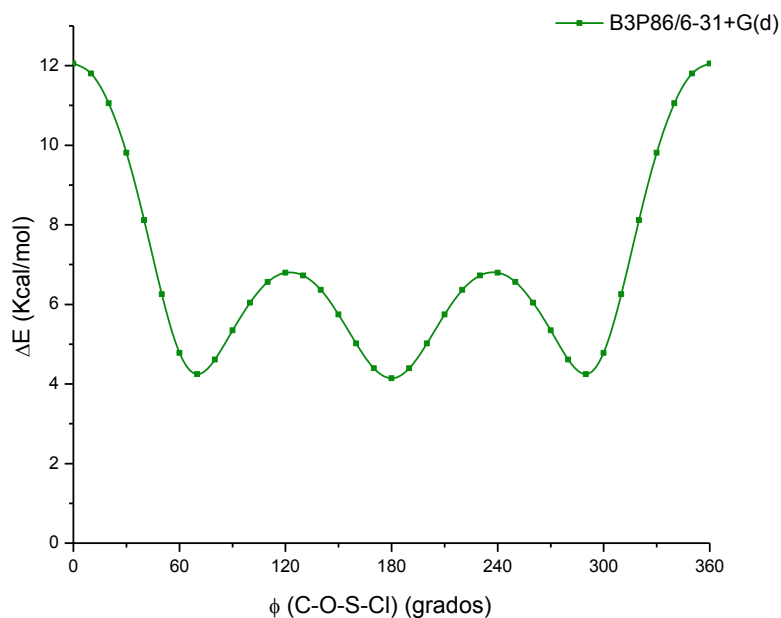
C–O es la más estable, mientras que una posible conformación *anti* tendría una contribución menor al 1 %.

Partiendo de la conformación *syn* [ $\phi$  (O=C–O–S) =  $0^\circ$ ], se buscaron las estructuras estables alrededor del enlace central O–S. Para ello se calculó la curva de energía potencial rotando el ángulo diedro  $\phi$  C–O–S–Cl entre 0 y  $360^\circ$ , en pasos de  $10^\circ$ . Se emplearon los mismos modelos del capítulo anterior, B3P86/6-31+G(d) y B3LYP/6-311+G(d). En la Figura 3.1 se observa la curva obtenida. El mínimo global presenta multiplicidad 2 y una orientación *gauche* ( $\phi = 70^\circ$  ó  $290^\circ$ ). También se observa un mínimo de menor energía cuando la orientación es *anti* ( $\phi = 180^\circ$ ), siendo la diferencia de energía con el mínimo global de 0,5 y 0,4 kcal/mol, empleando los modelos B3P86/6-31+G(d) y B3LYP/6-311+G(d), respectivamente. La conformación *syn* del grupo clorosulfonato [ $\phi$  (C–O–S–Cl) =  $0^\circ$ ] corresponde a un máximo de la curva de energía potencial, con valores elevados de energía, entre 5,0 y 5,4 Kcal/mol según el modelo empleado.



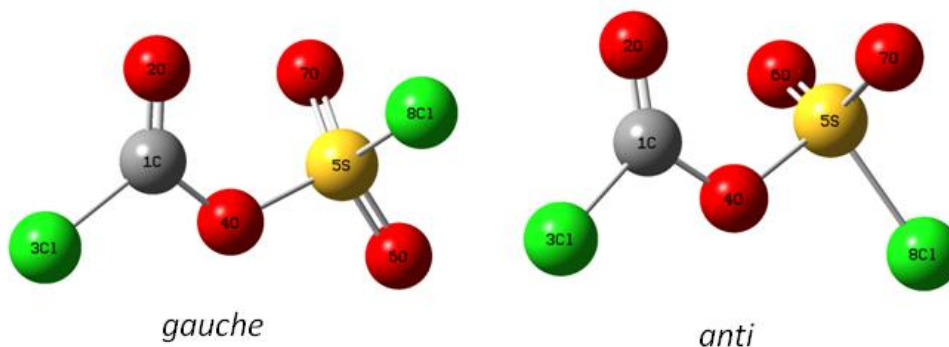
**Figura 3.1.** Variación de energía potencial (kcal/mol) en función del ángulo de torsión C–O–S–Cl (grados) partiendo de la conformación *syn* del enlace C=O, usando las aproximaciones B3P86/6-31+G(d) y B3LYP/6-311+G(d).

Posteriormente se calculó la curva de energía potencial, variando el ángulo diedro  $\phi$  C–O–S–Cl entre  $0^\circ$  y  $360^\circ$ , para valores del ángulo  $\phi$  Cl–C–O–S =  $180^\circ$ , es decir en conformación *anti*. La curva obtenida se muestra en la Figura 3.2. Como puede observarse, esta curva también presenta dos mínimos de energía, correspondientes a las formas *gauche* y *anti* del enlace C–O–S–Cl. La diferencia de energía de estas conformaciones con respecto a la estructura más estable es de aproximadamente 4 Kcal/mol. Por lo tanto no serán tenidas en cuenta en el análisis de los resultados vibracionales experimentales como posibles conformeros en equilibrio para el  $\text{ClC(O)OSO}_2\text{Cl}$ .



**Figura 3.2.** Variación de energía potencial (kcal/mol) en función del ángulo de torsión, C–O–S–Cl partiendo de la conformación *anti* del enlace C=O, usando la aproximación B3P86/6-31+G(d).

Posteriormente, se optimizaron las estructuras de mínima energía obtenidas empleando los métodos utilizados anteriormente. Las estructuras optimizadas obtenidas se muestran en la Figura 3.3. En la Tabla 3.1 se listan los valores de los ángulos diedros, las energías y energías libres relativas y las contribuciones porcentuales de las estructuras que corresponden a los mínimos optimizados.



**Figura 3.3.** Estructuras optimizadas de los conformeros de menor energía para la especie  $\text{ClC(O)OSO}_2\text{Cl}$  calculadas con el modelo B3P86/6-31+G(d).

**Tabla 3.1.** Ángulos de torsión  $\phi$  C–O–S–Cl, energías y energías libre relativas y porcentaje de los dos conformeros más estables del  $\text{ClC(O)OSO}_2\text{Cl}$  calculado con las aproximaciones B3P86/6-31+G(d) y B3LYP/6-311+G(d)<sup>a</sup>

Conformero	$\phi$ (C–O–S–Cl)	$\Delta E$ (Kcal/mol)	$\Delta G^\circ$ (Kcal/mol)	%
<i>gauche</i>				
B3P86/6-31+G(d)	69,2	0,00	0,00	73,8
B3LYP/6-311+G(d)	68,5	0,00	0,00	72,0
<i>anti</i>				
B3P86/6-31+G(d)	180,0	0,42	0,20	26,2
B3LYP/6-311+G(d)	180,0	0,35	0,15	28,0

<sup>a</sup> para el cálculo de los porcentajes se tuvieron en cuenta las multiplicidades de los conformeros (2 para el *gauche* y 1 para el *anti*).

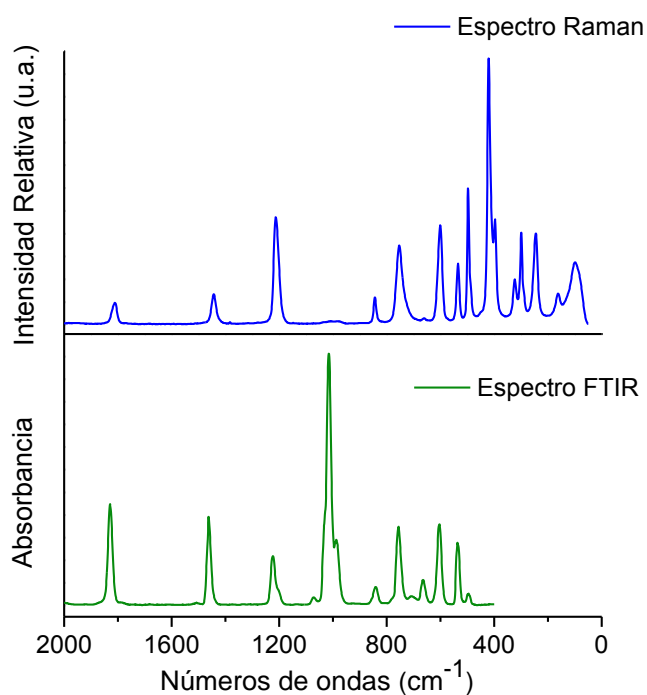
Los modelos computacionales empleados arrojan resultados similares, a partir de los cuáles se espera la presencia de dos conformaciones en equilibrio a temperatura ambiente. La forma más estable corresponde al conformero *gauche* de menor energía y una abundancia porcentual entre 72,0 y 73,8 % según el modelo empleado. El equilibrio conformacional establece la presencia de una segunda forma, el conformero *anti*, con una abundancia entre 26,2 y 28,0 % según

el modelo. El grupo carbonilo se encuentra orientado de manera synperiplanar respecto al enlace simple S–O en ambos conformeros.

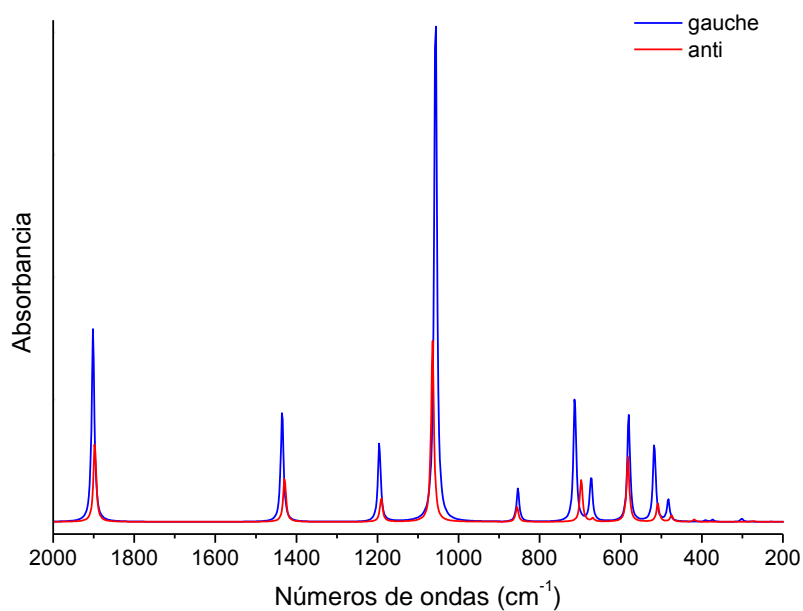
### 3. 8. Estudios vibracionales

El espectro FTIR experimental de la fase gaseosa y Raman del líquido para el  $\text{ClC(O)OSO}_2\text{Cl}$  se muestran en la Figura 3.4. El espectro IR fue medido a temperatura ambiente entre 4000 y 400  $\text{cm}^{-1}$  con 1  $\text{cm}^{-1}$  de resolución y 32 barridos, en una celda para muestras gaseosas de 10 cm de paso óptico. El espectro Raman del líquido fue medido a temperatura ambiente en un tubo capilar entre 3500 y 100  $\text{cm}^{-1}$  haciendo 512 barridos y 4  $\text{cm}^{-1}$  de resolución, para la excitación de la muestra se usó un láser Nd-YAG de 1064 nm con una potencia de 1,4 A. En la Tabla 3.2 se presentan los números de ondas experimentales y calculados teóricamente para esta especie, junto con la asignación tentativa de los modos fundamentales de vibración. Las asignaciones del espectro vibracional se realizaron con la ayuda de los resultados computacionales y por comparación con las moléculas relacionadas como  $\text{ClC(O)OSO}_2\text{CF}_3$ <sup>3</sup> y  $\text{FC(O)OSO}_2\text{CF}_3$ .<sup>4</sup>

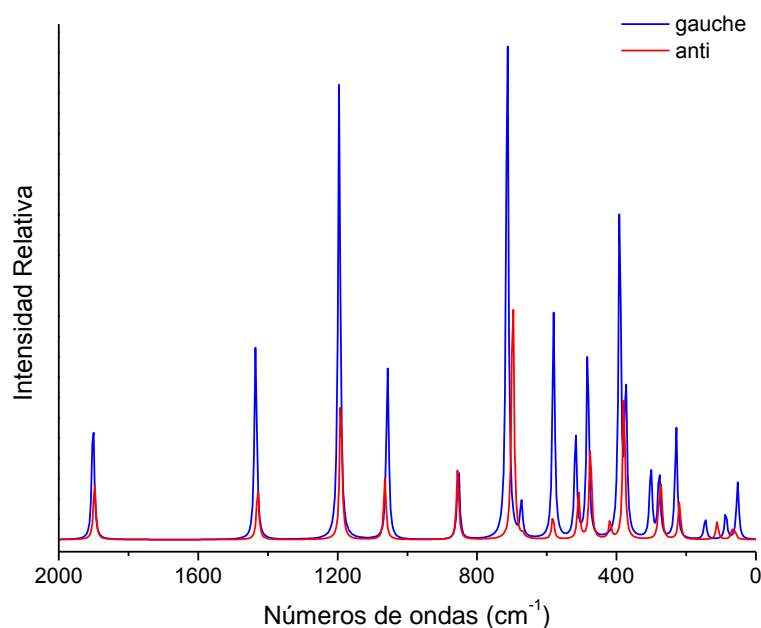
En las Figuras 3.5 y 3.6 se muestran los espectros teóricos (B3P86/6-31+G(d)) de infrarrojo y Raman de los conformeros *gauche* y *anti*, ponderados teniendo en cuenta el correspondiente porcentaje poblacional. Como puede observarse en estas figuras, según las predicciones teóricas las señales del conformero menos estable (*anti*), tanto en IR como en Raman, quedarían solapadas por las correspondientes de la forma más estable (*gauche*), debido a que no se predicen grandes diferencias en los números de ondas.



**Figura 3.4.** Espectros vibracionales del  $\text{ClC(O)OSO}_2\text{Cl}$ : Espectro FTIR de la fase vapor (abajo) y espectro Raman del líquido (arriba).



**Figura 3.5.** Espectros IR teóricos para los conformeros *gauche* y *anti* de la especie  $\text{ClC(O)OSO}_2\text{Cl}$ , pesados por la abundancia teórica, empleando el nivel de aproximación B3P86/6-31+G(d).



**Figura 3.6.** Espectros Raman teóricos para los conformeros *gauche* y *anti* de la especie  $\text{ClC(O)OSO}_2\text{Cl}$ , pesados por la abundancia teórica, empleando el nivel de aproximación B3P86/6-31+G(d).

**Tabla 3.2.** Números de ondas en  $\text{cm}^{-1}$  experimentales y teóricos y asignaciones de los modos de vibración del  $\text{ClC(O)OSO}_2\text{Cl}$ .

Experimental		Teórico B3P86/6-31+G(d)		Asignación propuesta
IR en fase gas	Raman	<i>gauche</i>	<i>anti</i>	
1829	1811	1902 (310)	1897 (359)	$\nu$ (C=O)
1462	1443	1435 (180)	1429 (200)	$\nu_{\text{as}}$ ( $\text{SO}_2$ )
1223	1212	1195 (126)		$\nu_{\text{s}}$ ( $\text{SO}_2$ ) <i>gauche</i>
1201			1191 (107)	$\nu_{\text{s}}$ ( $\text{SO}_2$ ) <i>anti</i>
1015	1009	1057 (827)		$\nu$ (C–O) <i>gauche</i>
987	982		1064 (824)	$\nu$ (C–O) <i>anti</i>
840	843	854 (54)	856 (68)	$\nu$ (C–Cl)
756	753	713 (201)	697 (191)	$\delta_{\text{oop}}$ (C–O)
665	660	673 (71)	669 (15)	$\nu$ (S–O)
604	600	581 (174)	582 (295)	$\nu$ (S–Cl)
535	534	517 (126)	509 (84)	$\delta$ ( $\text{SO}_2$ )

495	497	483 (35)	475 (28)	$\delta (\text{Cl}-\text{C}=\text{O})$
	420	391 (2)	419 (10)	$\rho_{\text{as}} (\text{SO}_2)$
	397	373 (3)	379 (1)	$\rho_{\text{s}} (\text{SO}_2)$
	322	302 (5)	278 (0)	$\rho (\text{S}-\text{Cl})$
	298	278 (0)	272 (3)	$\delta (\text{C}-\text{O}-\text{S})$
	244	229 (0)	219 (1)	$\delta (\text{Cl}-\text{S}=\text{O})$
	162	145 (1)	111 (0)	$\delta (\text{O}-\text{C}=\text{O})$
		86 (1)	69 (0)	$\tau (\text{C}-\text{O})$
		52 (0)	59 (0)	$\tau (\text{S}-\text{O})$

Los números entre paréntesis indican la intensidad teórica, expresada en  $\text{Km/mol}$ .

El espectro vibracional teórico predice valores de frecuencias muy cercanos entre los confórmeros, con lo cual en el espectro experimental no se esperan bandas que tengan contribución de un solo confórmero. Sin embargo, cuando se analizan las absorciones a  $1201$  y  $987 \text{ cm}^{-1}$  se pueden observar dos bandas que pueden ser asignadas a los modos  $\nu_{\text{s}} (\text{SO}_2)$  y  $\nu (\text{C}-\text{O})$  correspondientes al confórmero menos estable *anti*.

Las bandas carbonílicas son fácilmente asignables debido a la región del espectro característica para este modo normal. En el caso del  $\text{ClC(O)OSO}_2\text{Cl}$  se asignó rápidamente la absorción localizada a  $1829 \text{ cm}^{-1}$  en el espectro FTIR del gas, y a la banda a  $1811 \text{ cm}^{-1}$  en el espectro Raman del líquido. Esta diferencia, de  $18 \text{ cm}^{-1}$ , denota interacciones intermoleculares, a través del grupo carbonilo, en la fase condensada. En otros compuestos relacionados conteniendo el grupo  $\text{ClC(O)}$ , la banda carbonílica se ubica a valores muy similares. Para el compuesto  $\text{ClC(O)OSO}_2\text{CF}_3$  se presenta a  $1829 \text{ cm}^{-1}$ ,<sup>3</sup> mientras que para el fosgeno,  $\text{Cl}_2\text{CO}$ , se observa a  $1827 \text{ cm}^{-1}$ .<sup>13</sup>

Las bandas en el espectro IR a  $1462$  y  $1223 \text{ cm}^{-1}$  (y a  $1443$  y  $1212 \text{ cm}^{-1}$  en el espectro Raman del líquido) se asignaron a los estiramientos antisimétrico y simétrico del grupo  $\text{SO}_2$  respectivamente. Estas frecuencias coinciden con aquellas obtenidas en otros compuestos que contienen uno o más grupos  $\text{SO}_2$  en su esqueleto. Para el  $\text{ClSO}_2\text{OOSO}_2\text{Cl}$  estos modos se localizan a  $1463$  y  $1222 \text{ cm}^{-1}$ ,



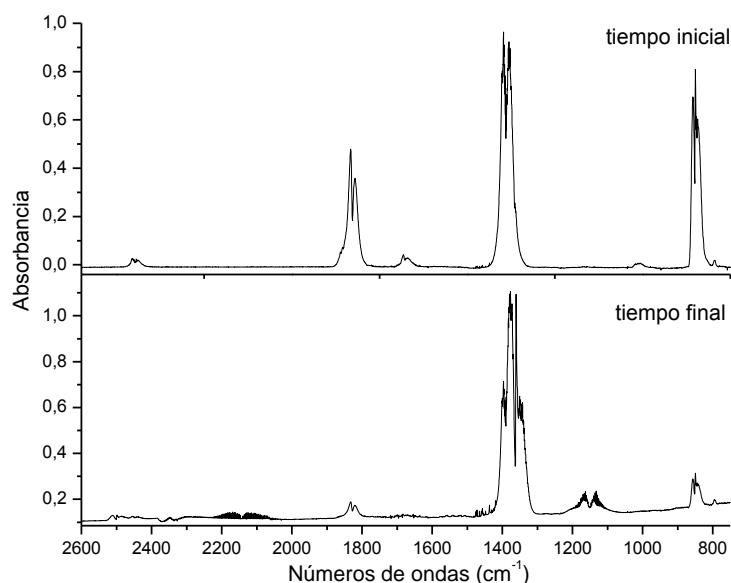
respectivamente.<sup>14</sup> Mientras que para el compuesto  $\text{CF}_3\text{OSO}_2\text{Cl}$  estas bandas se encontraron a 1467 y 1231  $\text{cm}^{-1}$  respectivamente.<sup>15</sup>

Las deformaciones que involucran a los grupos  $\text{SO}_2$ ,  $\text{ClC(O)}$ ,  $\text{C(O)O}$  y  $\text{ClSO}$  se asignaron por comparación con moléculas relacionadas, así como con la ayuda de cálculos computacionales.

### 3. 5. 1. Reacción fotoquímica entre $\text{Cl}_2\text{CO}$ y $\text{SO}_3$ en fase gaseosa

La reacción fotoquímica entre  $\text{Cl}_2\text{CO}$  y  $\text{SO}_3$  se llevó a cabo cargando 2 torr de cada compuesto en una celda en forma de cruz diseñada para medir espectros IR y en forma simultánea a la realización de estudios fotoquímicos. La celda cuenta con ventanas de cuarzo y de silicio en un arreglo perpendicular que permite la irradiación con luz UV-Vis y la medida de espectros IR *in situ*. Se midieron espectros FTIR de la mezcla sujeta a irradiación cada un minuto, hasta un total de 40 minutos, entre 4000 y 400  $\text{cm}^{-1}$  con 1  $\text{cm}^{-1}$  de resolución y 4 barridos por cada espectro.

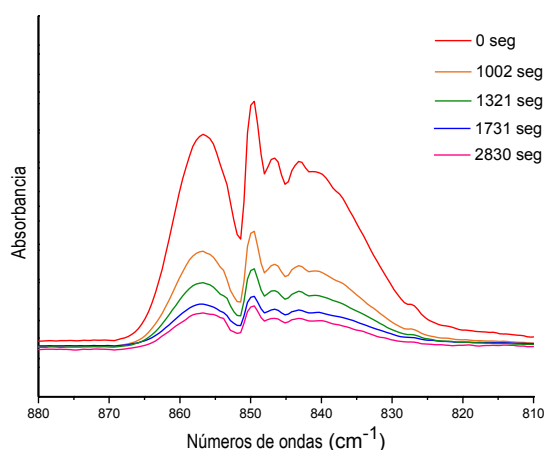
Como se muestra en la Figura 3.7, el espectro inicial (aún sin irradiar) puede interpretarse como la suma de los espectros de los reactivos, indicando la ausencia de reacción química en fase gaseosa entre las dos especies, mientras que los espectros medidos durante y al final de la irradiación revelaron el decaimiento en la intensidad de las bandas correspondientes a los reactivos y el incremento de nuevas bandas.



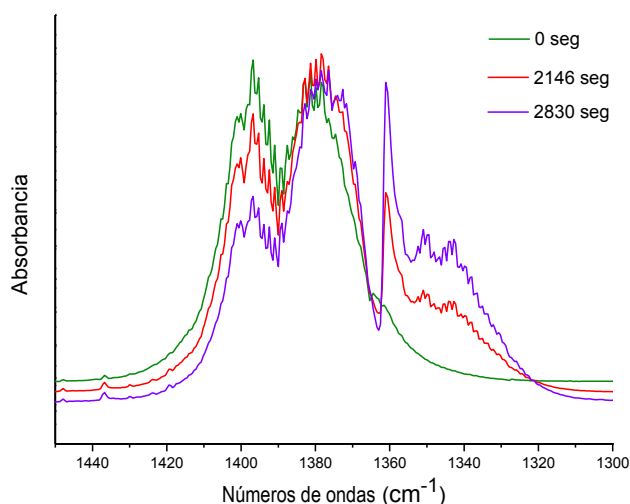
**Figura 3.7.** Espectro FTIR en fase gaseosa para la mezcla de  $\text{Cl}_2\text{CO}$  y  $\text{SO}_3$ , tiempo inicial (arriba) y tiempo final (abajo).

Con el interés de asignar las nuevas bandas a los productos de la reacción fotoquímica y ayudar a establecer el comportamiento de las mismas, se graficaron las absorciones con respecto al tiempo de irradiación. Utilizando como patrones de comparación con los espectros de las sustancias puras, las nuevas bandas fueron asignadas a las especies dióxido de azufre,  $\text{SO}_2$ , y monóxido de carbono,  $\text{CO}$ .

En la Figura 3.8, se muestra la zona del espectro infrarrojo correspondiente al modo  $\nu_{\text{as}}$  ( $\text{Cl}-\text{C}-\text{Cl}$ ) del fosgeno, se puede observar como este compuesto es consumido para dar lugar a las nuevas especies. La mayor disminución se puede apreciar durante los primeros 1000 segundos de irradiación, continuando luego la disminución a una velocidad menor.



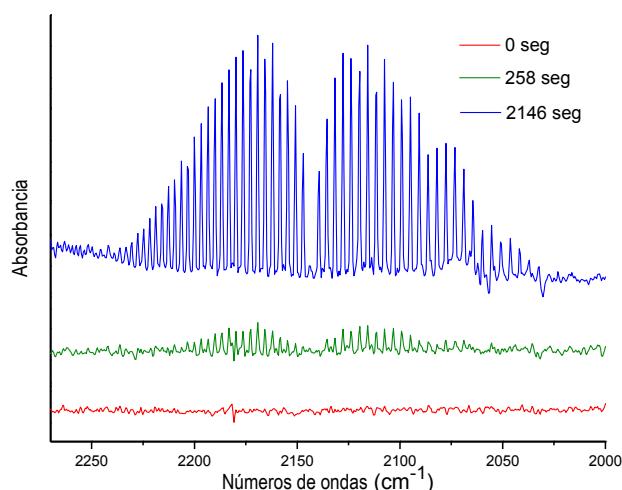
**Figura 3.8.** Espectro FTIR a diferentes tiempos de irradiación ampliado en la región entre 880 y 810  $\text{cm}^{-1}$  correspondiente a la zona del estiramiento antisimétrico Cl–C–Cl del fosgeno.



**Figura 3.9.** Espectro FTIR a diferentes tiempos de irradiación ampliado en la región entre 1450 y 1300  $\text{cm}^{-1}$ , correspondiente a la zona del estiramiento antisimétrico  $\text{SO}_2$  para las especies  $\text{SO}_3$  y  $\text{SO}_2$ .

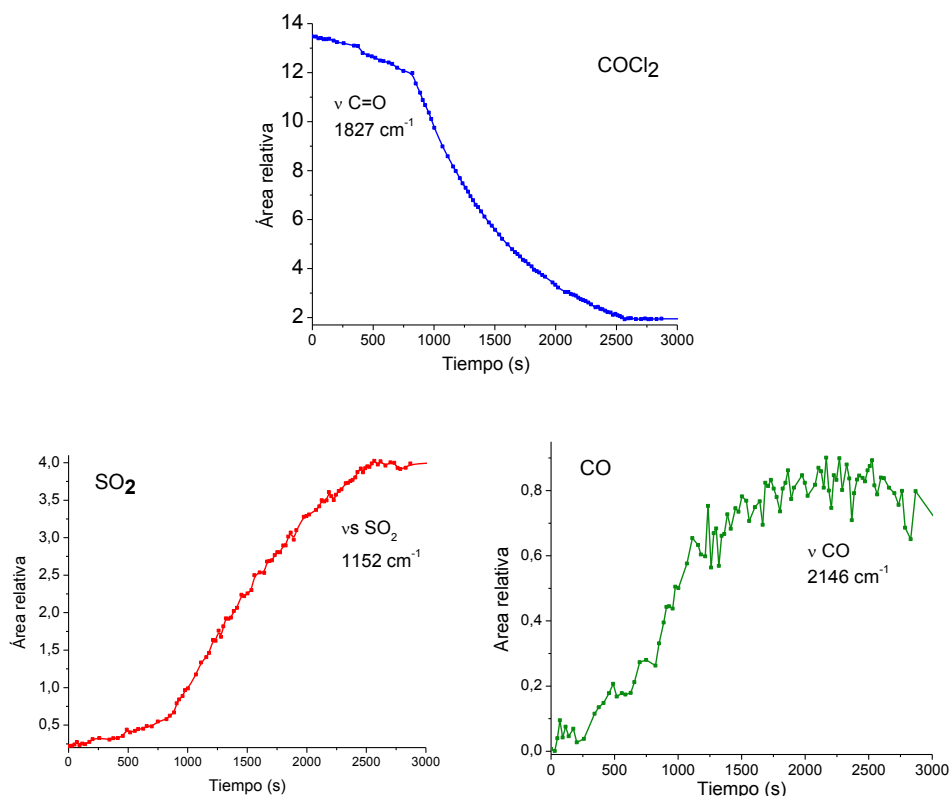
En la Figura 3.9 se muestra la zona del estiramiento antisimétrico del grupo  $\text{SO}_2$ . El espectro correspondiente al tiempo cero (trazo verde) muestra la banda de absorción correspondiente al modo de estiramiento antisimétrico del  $\text{SO}_3$ . Al avanzar en la irradiación se puede ver cómo surge una banda nueva cerca de 1360  $\text{cm}^{-1}$ , característica del compuesto  $\text{SO}_2$ . Por último, en la Figura 3.10 se muestra la

zona comprendida entre  $2270$  y  $2000\text{ cm}^{-1}$ , en la cual se observa el crecimiento con el tiempo de irradiación de la banda correspondiente al estiramiento de la molécula de monóxido de carbono, con la estructura vibrorrotacional típica.



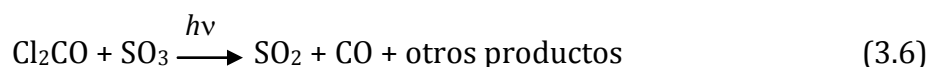
**Figura 3.10.** Espectro FTIR a diferentes tiempos de irradiación ampliado en la región entre  $2270$  y  $2000\text{ cm}^{-1}$ , correspondiente a la zona del estiramiento  $C=O$ .

Las áreas relativas de señales observadas en todos los espectros IR medidos a lo largo de la reacción fotoquímica fueron graficadas en función del tiempo de irradiación. Las bandas integradas fueron, para el fosgeno la banda correspondiente a la zona del estiramiento  $C=O$  ubicada a  $1827\text{ cm}^{-1}$ , para el  $SO_2$  se seleccionó la banda debida al estiramiento simétrico  $SO_2$  localizada a  $1152\text{ cm}^{-1}$  y por último se integró la banda debida al estiramiento del  $CO$  situada a  $2146\text{ cm}^{-1}$ . Puede observarse en la Figura 3.11 el decaimiento de la banda del fosgeno en función del tiempo de irradiación, así como el incremento en la intensidad de las nuevas bandas, atribuidas al  $SO_2$  y  $CO$ , a medida que avanza la exposición a la radiación. No fue posible analizar el decaimiento del  $SO_3$  con el tiempo de irradiación, ya que en espectro IR de esta especie se solapa con algunas bandas de la especie  $SO_2$ .



**Figura 3.11.** Variación de la intensidad de las absorciones del  $\text{SO}_2$ ,  $\text{Cl}_2\text{CO}$  y  $\text{CO}$ , en función del tiempo de irradiación extraídas de los espectros IR, resultantes de la reacción fotoquímica entre  $\text{Cl}_2\text{CO}$  y  $\text{SO}_3$ . Fue extraída el área relativa de las bandas correspondientes al estiramiento  $\text{C=O}$  del  $\text{Cl}_2\text{CO}$  a  $1827 \text{ cm}^{-1}$ , estiramiento simétrico del  $\text{SO}_2$  ubicado a  $1152 \text{ cm}^{-1}$  y estiramiento del  $\text{CO}$  a  $2146 \text{ cm}^{-1}$ .

En base a los productos detectados puede proponerse la siguiente reacción fotoquímica:



Otros productos, no detectables a partir de los espectros IR, deben haberse formado debido a que faltan átomos en el balance de la reacción. Estos productos pueden ser por ejemplo  $\text{CO}_2$ , que haya sido compensado por la supresión atmosférica del equipo FTIR, así como también pueden haberse formado las especies  $\text{O}_2$  y  $\text{Cl}_2$ , que no presentan absorciones en el IR.

### 3. 9 conclusiones

Los estudios realizados en este capítulo permitieron la preparación y caracterización del compuesto  $\text{ClC(O)OSO}_2\text{Cl}$ , desconocido hasta la fecha. Este compuesto pudo ser preparado mediante dos rutas de preparación diferentes. Primero se obtuvo como un subproducto de la reacción entre  $\text{CCl}_4$  y  $\text{SO}_3$  y posteriormente por medio de la reacción entre  $\text{Cl}_2\text{CO}$  y  $\text{SO}_3$ . Estas dos preparaciones permitieron sugerir el mecanismo de formación de esta especie.

También se intentó la preparación fotoquímica en fase gaseosa con una lámpara en el rango UV-visible (200-800nm) usando los compuestos  $\text{Cl}_2\text{CO}$  y  $\text{SO}_3$ . Sin embargo en estas condiciones no se obtuvo la nueva especie, formándose los compuestos  $\text{SO}_2$  y  $\text{CO}$ , y otros productos no detectados mediante IR.

Se realizó un análisis conformacional teórico en donde se encontró que el compuesto tiene preferencia conformacional *syn* para el ángulo  $\phi$  ( $\text{O}=\text{C}-\text{O}-\text{S}$ ), con dos mínimos de energía en posición *gauche* y *anti* para el ángulo  $\phi$  ( $\text{Cl}-\text{S}-\text{O}-\text{C}$ ).

Los estudios vibracionales de infrarrojo en fase gaseosa y Raman del líquido, permitieron asignar las bandas observadas a los modos normales esperados para esta especie.

### 3. 10. Referencias bibliográficas

1. Prandtl, W.; Borinski, P. Über das pyrosulfurylchlorid  $\text{S}_2\text{O}_5\text{Cl}_2$ . *Z. Anorg. Chem.* **1909**, 62, 24-33.
2. Brauer, G. Handbook of preparative inorganic chemistry. **1963**, 2 Ed. Academic Press Vol. I y II.
3. Della Védova, C. O.; Downs, A. J.; Moschione, E.; Parsons, S.; Romano, R. M. Chlorocarbonyl Trifluoromethanesulfonate,  $\text{ClC(O)OSO}_2\text{CF}_3$ : Structure and Conformational Properties in the Gaseous and Condensed Phases. *Inorg. Chem.* **2004**, 43(25), 8143-8149.

4. Della Védova, C. O.; Downs, A. J.; Novikov, V. P.; Oberhammer, H.; Parsons, S.; Romano, R. M.; Zawadski, A. Fluorocarbonyl Trifluoromethanesulfonate,  $\text{FC(O)OSO}_2\text{CF}_3$ : Structure and Conformational Properties in the Gaseous and Condensed Phases. *Inorg. Chem.* **2004**, 43(13), 4064-4071.
5. Tuttolomondo, M. E.; Navarro, A.; Peña, T.; Varetti, E. L.; Ben altabef, A. Theoretical structure and vibrational analysis of ethyl methanesulfonate,  $\text{CH}_3\text{SO}_2\text{OCH}_2\text{CH}_3$ . *J. Phys. Chem. A.* **2005**, 109, 7946-7956.
6. Erben, M. F.; Della Védova, C. O.; Boese, R.; Willner, H.; Leibold, C.; Oberhammer, H. Trifluoromethyl Chlorosulfonate,  $\text{CF}_3\text{OSO}_2\text{Cl}$ : Gas Phase and Crystal Structure, Conformation and Vibrational Analysis Studied by Experimental and Theoretical Methods. *Inorg. Chem.* **2003**, 42, 7297-7303.
7. Tuttolomondo, M. E.; Navarro, A.; Varetti, E. L.; Ben altabef, A. Infrared and Raman spectra and quantum chemistry calculations for 2,2,2-trifluoroethyl trichloromethanesulfonate,  $\text{CCl}_3\text{SO}_2\text{OCH}_2\text{CF}_3$ . *Spectrochim. Acta Part A.* **2005**, 61, 1011-1019.
8. Tuttolomondo, M. E.; Argañaraz, P. E.; Varetti, E. L.; Hayes, S. A.; Wann, D. A.; Robertson, H. E.; Rankin, D. W. H.; Ben Altabef, A. Gas-phase structure and vibrational properties of trifluoromethyl trifluoromethanesulfonate,  $\text{CF}_3\text{SO}_2\text{OCF}_3$ . *Eur. J. Inorg. Chem.* **2007**, 1381-1389.
9. Trautner, F.; Ben Altabef, A.; Fernandez, L. E.; Varetti, E. L. Oberhammer, H. Structure of methyl trifluoromethanesulfonate,  $\text{CH}_3\text{OSO}_2\text{CF}_3$ , and conformational properties of covalent sulfonates. *Inorg. Chem.* **1999**, 38, 3051-3055.
10. Tuttolomondo, M. E.; Fernández, L. E.; Navarro, A.; Varetti, E. L.; Ben altabef, A. Experimental and theoretical vibrational study of 2,2,2-trifluoroethyl trifluoromethanesulfonate,  $\text{CF}_3\text{SO}_2\text{OCH}_2\text{CF}_3$ . *Spectrochim. Acta Part A.* **2004**, 60611-619.
11. Tuttolomondo, M. E.; Navarro, A.; Varetti, E. L.; Ben altabef, A. Infrared and Raman spectra of ethyl trifluoromethanesulfonate,  $\text{CF}_3\text{SO}_2\text{OCH}_2\text{CH}_3$ . An experimental and theoretical study. *J. Raman Spectrosc.* **2005**, 36, 427-434.
12. Erben, M. F.; Della Védova, C. O.; Boese, R.; Willner, H.; Leibold, C.; Oberhammer, H. Trifluoromethyl chloroformate,  $\text{ClC(O)OCF}_3$ : Structure,

- conformation, and vibrational analysis studied by experimental and theoretical methods. *J. Phys. Chem. A*. **2004**, 108, 699-706.
13. Nielsen, A. H.; Burke, T. G.; Woltz, P. J. H.; Jones, E. A. The infrared and Raman spectra of  $\text{F}_2\text{CO}$ ,  $\text{FClCO}$  and  $\text{Cl}_2\text{CO}$ . *J. Chem. Phys.* **1952**, 20 (4), 596-604
14. Romano, R. M.; Della Védova, C. O.; Beckers, H.; Willner, H. Photochemistry of  $\text{SO}_2/\text{Cl}_2/\text{O}_2$  gas mixtures: Synthesis of the new peroxide  $\text{ClSO}_2\text{OOSO}_2\text{Cl}$ . *Inorg. Chem.* **2009**, 48 (5) 1906-1910.
15. Erben, M. F.; Della Védova, C. O.; Boese, R.; Willner, H.; Leibold, C.; Oberhammer, H. Trifluoromethyl chlorosulfonate,  $\text{CF}_3\text{OSO}_2\text{Cl}$ : Gas phase and crystal structure, conformation and vibrational analysis studied by experimental and theoretical methods. *Inorg. Chem.* **2003**, 42, 7297-7303.



**ESTUDIOS DERIVADOS DE LA UTILIZACIÓN DE LUZ SINCROTRÓN  
DE ESPECIES CONTENIENDO LA FÓRMULA GENERAL  $X-SO_2-Y$**

Capítulo

4

---

**ISOCIANATO DE FLUOROSULFONILO,  $\text{FSO}_2\text{NCO}$**

**4. 1 INTRODUCCIÓN**

El isocianato de fluorosulfonilo,  $\text{FSO}_2\text{NCO}$ , es un reactivo ampliamente utilizado en diversos procesos industriales, como por ejemplo en la síntesis de polímeros,<sup>1</sup> así como también en la obtención de compuestos con propiedades herbicidas y fungicidas.<sup>2</sup> Reacciones de adición al doble enlace  $\text{C}=\text{S}$ ,<sup>3</sup> reacciones de adición a olefinas para dar  $\beta$ -lactamas,<sup>4</sup> entre otras, son algunas de las diversas rutas de síntesis conocidas desde hace ya mucho tiempo y que transforman al  $\text{FSO}_2\text{NCO}$  en un reactivo de gran utilidad y versatilidad.

En un estudio reciente realizado por el grupo de investigación en el que se desarrolló este trabajo de Tesis, se ha investigado la evolución fotoquímica de los isocianatos de fluoro y clorosulfonilo aislados en matrices de gases inertes a temperaturas criogénicas, al ser expuestos a radiación en el rango de energías entre 800 y 200 nm (1,5 a 6,2 eV).<sup>5</sup> A diferencia del comportamiento observado para el  $\text{ClSO}_2\text{NCO}$ , que descompone completamente para dar el complejo molecular 1:1 entre  $\text{SO}_2$  y  $\text{ClNCO}$ , el  $\text{FSO}_2\text{NCO}$  se presenta prácticamente fotoestable en las mismas condiciones experimentales, originando solamente  $\text{FNCO}$  y  $\text{CO}$  en muy pequeñas proporciones, según puede deducirse a partir de la interpretación de los espectros FTIR de las matrices. A  $2234,5\text{ cm}^{-1}$  aparece una señal a largos tiempos de irradiación, poco intensa, que fue asignada a la formación de  $\text{FNCO}$ . A mayores tiempos de irradiación la aparición posterior de la banda correspondiente a la molécula de  $\text{CO}$  fue asignada a la fotodescomposición del  $\text{FNCO}$ . No han sido reportados, hasta la realización de este trabajo, estudios del comportamiento del  $\text{FSO}_2\text{NCO}$  sometido a radiación ionizante.

El espectro UV del FSO<sub>2</sub>NCO en fase gaseosa presenta dos máximos, a 196 y 300 nm, asignados a la transición  $n \rightarrow \pi^*$  del grupo SO<sub>2</sub> y a la transición  $\pi \rightarrow \pi^*$  localizada en el grupo NCO, respectivamente.<sup>6</sup> A pesar de que el espectro UV del ClSO<sub>2</sub>NCO es muy similar al del FSO<sub>2</sub>NCO, la velocidad de fotodescomposición para este último compuesto en condiciones de matriz es mucho menor que para el análogo clorado.<sup>5</sup> Este comportamiento es comparable a lo observado para otras especies aisladas en matriz de Ar, como por ejemplo para el caso de compuestos de fórmula general XC(O)SCH<sub>3</sub>, con X = F y Cl. La fotólisis del ClC(O)SCH<sub>3</sub> con luz en la región  $200 \leq \lambda \leq 800$  nm ocurre hasta consumir totalmente la especie de partida, proceso que puede ser interpretado en dos etapas: la primera consiste en la fragmentación de la molécula en CO y ClSCH<sub>3</sub>, seguida por la ruptura de un enlace C–H del ClSCH<sub>3</sub> con la posterior formación del complejo molecular H<sub>2</sub>C=S...HCl.<sup>7</sup> Sin embargo, la exposición del análogo fluorado FC(O)SCH<sub>3</sub> a la misma radiación no ionizante produce fundamentalmente la fotoisomerización del conformero *syn* en la forma *anti*. La eliminación de CO, con la consecuente formación de la molécula CH<sub>3</sub>SF, fue observada solamente cuando se empleó radiación de mayor energía.<sup>8</sup>

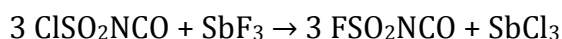
Las propiedades estructurales y conformacionales del isocianato de fluorosulfonilo fueron determinadas a partir del análisis de difracción de electrones en fase gaseosa (GED)<sup>9</sup> y de estudios vibracionales.<sup>6</sup> Los resultados obtenidos mediante la de difracción de electrones sugieren la presencia de un único conformero con simetría  $C_{1v}$ , con el grupo N=C=O eclipsando uno de los dobles enlaces S=O. La interpretación de los espectros IR y Raman, tanto en fase gaseosa como líquida, resultó consistente con los resultados obtenidos por difracción de electrones, es decir con la existencia de una única forma con simetría  $C_{1v}$ , con los 15 modos vibracionales normales activos tanto en IR como en Raman.<sup>6</sup>

Partiendo de los resultados estructurales y conformacionales obtenidos anteriormente, se presenta en este capítulo el estudio de las propiedades electrónicas del FSO<sub>2</sub>NCO, utilizando técnicas derivadas de la radiación por luz sincrotrón. Los procesos de descomposición fotoquímicos también son objeto de investigación, y las medidas realizadas permitieron conocer los procesos de

fotoionización, fotofragmentación y fotoevolución en las regiones de energía correspondientes a los electrones de valencia y de capas internas.

## **4. 2 Preparación**

El FSO<sub>2</sub>NCO se obtuvo siguiendo la reacción propuesta por Roesky y Hoff en el año 1967:<sup>10</sup>



Una cantidad suficiente de SbF<sub>3</sub> fue secada durante varios días en una estufa mantenida a 50°C hasta obtener un polvo color grisáceo. Utilizando la línea de vacío, 3 moles de ClSO<sub>2</sub>NCO fueron condensadas sobre 1 mol de SbF<sub>3</sub> en una trampa provista de una llave Young y conteniendo un buzo magnético. Posteriormente la mezcla de reacción fue calentada en un baño de glicerina a una temperatura entre 100 y 110 °C manteniendo agitación constante. Luego de 3 horas se observó la formación de cristales transparentes de SbCl<sub>3</sub> y la desaparición del sólido gris, con lo cual se dio por concluida la reacción. El líquido obtenido fue purificado mediante destilaciones trampa a trampa en línea de vacío, con temperaturas de -55, -90, y -196 (N<sub>2</sub> líquido) °C, verificando la pureza de la fase vapor mediante espectros FTIR. El compuesto puro fue recogido en la trampa mantenida -55 °C.

La pureza de la muestra fue controlada por espectroscopia IR de la fase vapor y espectroscopia Raman del líquido, comparando los espectros obtenidos con los reportados en la referencia 6. El compuesto se mantuvo en condiciones de vacío debido a que en presencia de agua el FSO<sub>2</sub>NCO reacciona para formar FSO<sub>2</sub>NH<sub>2</sub>, liberando CO<sub>2</sub> gaseoso.<sup>10</sup>

### 4.3 Estudios teóricos

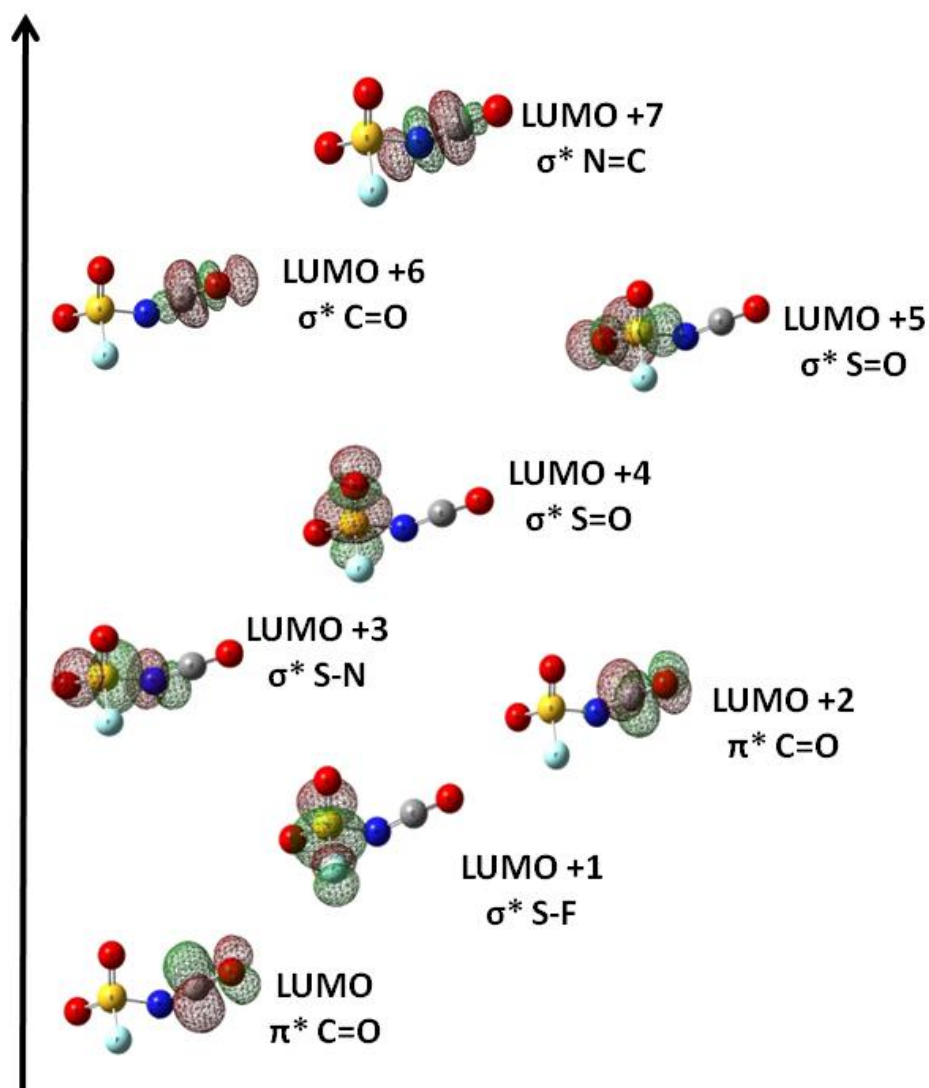
A fin de facilitar la interpretación de los resultados experimentales se realizaron cálculos computacionales sobre la molécula  $\text{FSO}_2\text{NCO}$ , usando como parámetros geométricos de partida los datos bibliográficos.<sup>9</sup>

Se realizaron cálculos computacionales de optimización y frecuencias vibracionales empleando la teoría de los funcionales de la densidad (UB3LYP/6-311+G(d)) para el estado fundamental neutro y para el estado catiónico +1. En ambos casos no se obtuvieron frecuencias vibracionales imaginarias, lo que confirmó las estructuras calculadas como mínimos de energía potencial.

Se calcularon los orbitales moleculares desocupados de menor energía del compuesto  $\text{FSO}_2\text{NCO}$  en su estado electrónico fundamental empleando el formalismo NBO (Natural Bond Orbital). Estos resultados fueron útiles para la interpretación de las transiciones resonantes en los espectros de rendimiento total de iones, como se verá más adelante.

La Figura 4.1 muestra los ocho orbitales moleculares desocupados de menor energía, indicando su asignación. Se puede observar cómo el primer orbital molecular desocupado, LUMO, corresponde a un orbital pi antienlazante del enlace carbono oxígeno ( $\pi^* \text{C}=\text{O}$ ). El orbital LUMO +1 puede asignarse a un orbital sigma antienlazante localizado entre los átomos azufre y flúor ( $\sigma^* \text{S}-\text{F}$ ). Los siguientes, LUMO +4 y +5, corresponden a los orbitales sigma antienlazantes azufre oxígeno ( $\sigma^* \text{S}=\text{O}$ ) de cada uno de los enlaces  $\text{S}=\text{O}$  del grupo  $\text{SO}_2$ .

Las diferencias de energías entre los posibles fragmentos y el ión molecular fueron calculadas utilizando el modelo teórico UB3LYP/6-311+G(d,p). Solo se tuvieron en cuenta fragmentaciones originadas por la ruptura de un enlace.



**Figura 4.1.** Caracteres de los ocho orbitales moleculares desocupados de más baja energía para la especie  $\text{FSO}_2\text{NCO}$ .

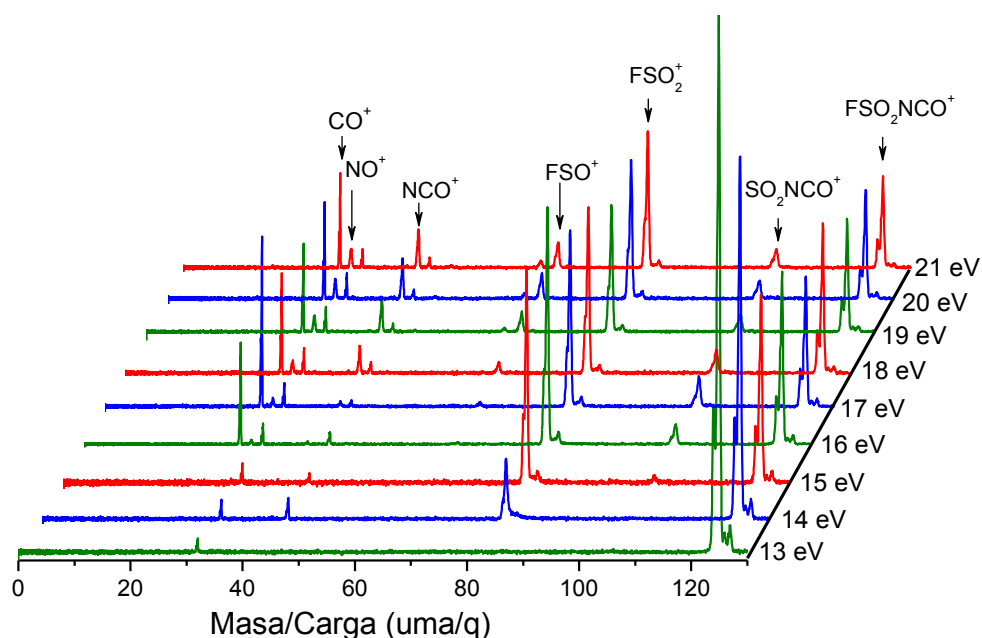
#### 4. 4. Estudios derivados de la utilización de radiación sincrotrón

##### 4. 4. 1. Región electrónica de valencia

Al irradiar los compuestos con fotones de energías comprendidas dentro de la región electrónica de valencia se observan los primeros procesos de fotoionización y fotodisociación para las especies en estudio. En esta sección se

analizan las principales rupturas presentadas relacionando el incremento de la energía incidente con los iones observados en los espectros PEPICO.

En la Figura 4.2 se muestran los espectros de coincidencia de iones y electrones, PEPICO, al irradiar la muestra con luz de energía correspondiente a la región de valencia. Tanto la asignación iónica completa como los valores relativos de las áreas a partir de las señales integradas en los espectros como función de la energía del fotón (entre 13 y 21 eV) se muestran en la Tabla 4.1 (solo se incluyen en la tabla fragmentos que contribuyen más del 1%).



**Figura 4.2.** Espectros PEPICO del  $\text{FSO}_2\text{NCO}$  tomados a energías fotónicas correspondientes a la región electrónica de valencia, entre 13,0 y 21,0 eV.

**Tabla 4.1.** Áreas integradas (expresadas en %) para los iones encontrados en los espectros PEPICO obtenidos para diferentes energías en la región de valencia de la molécula  $\text{FSO}_2\text{NCO}$ .

m/z	Ion	Energía Fotónica (eV)								
		13,0	14,0	15,0	16,0	17,0	18,0	19,0	20,0	21,0
28	$\text{CO}^+$				12,4	19,2	11,6	11,5	10,8	11,6
30	$\text{NO}^+$				2,0	3,3	4,7	7,2	7,2	7,0
42	$\text{NCO}^+$					3,0	6,7	8,6	9,5	9,9
44	$\text{CS}^+$		7,5	4,2	1,8	1,6	3,6	2,9	3,6	2,5
64	$\text{SO}_2^+$							4,3	4,0	5,0
67	$\text{FSO}^+$					3,2	5,1	7,8	8,8	9,3
83	$\text{FSO}_2^+$		19,2	45,4	45,7	35,0	33,1	26,0	28,6	28,0
106	$\text{SO}_2\text{NCO}^+$			9,8	5,8	8,8	8,6	8,0	7,6	8,0
125	$\text{FSO}_2\text{NCO}^+$	100,0	73,3	40,6	32,3	25,9	26,6	23,7	19,9	18,7

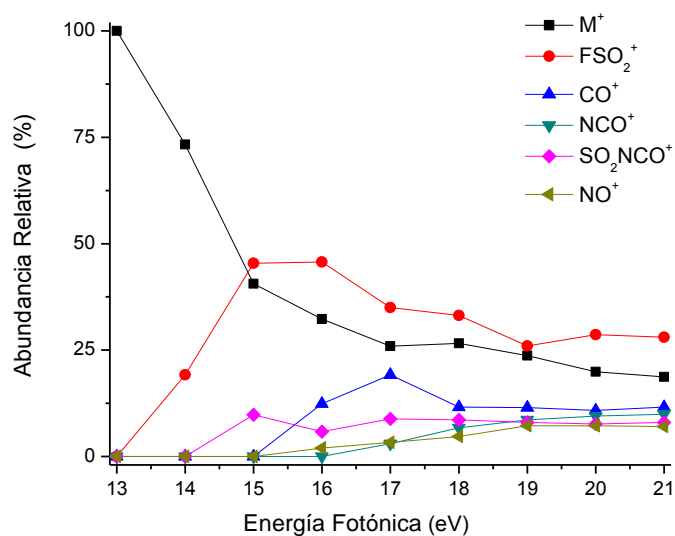
El valor experimental del primer potencial de ionización es 12,3 eV, determinado recientemente mediante espectroscopia fotoelectrónica en fase gaseosa.<sup>11</sup> Las medidas utilizando la línea TGM del Laboratorio Nacional de Luz Sincrotrón, en Campinas, se iniciaron a 13,0 eV, por lo cual se espera obtener fragmentos iónicos desde la primera energía aplicada. El espectro a 13,0 eV está dominado por una señal correspondiente al ión molecular  $\text{FSO}_2\text{NCO}^+$  ( $m/q = 125$  uma/ $q$ ), demostrando la alta estabilidad de este ión a estos valores de energía. En el siguiente espectro medido a 14,0 eV el ión molecular sigue teniendo alta abundancia, y además se observa la aparición de una banda correspondiente al ión  $\text{FSO}_2^+$  con una intensidad del 19,2 %, demostrando indicios del primer mecanismo



de fragmentación, en donde la molécula se fragmenta mediante la ruptura del enlace S–N, separándose el grupo NCO neutro. El ión  $\text{FSO}_2^+$  es el más abundante a partir de 15,0 eV y hasta 21,0 eV. La principal ruta de fragmentación es la siguiente:



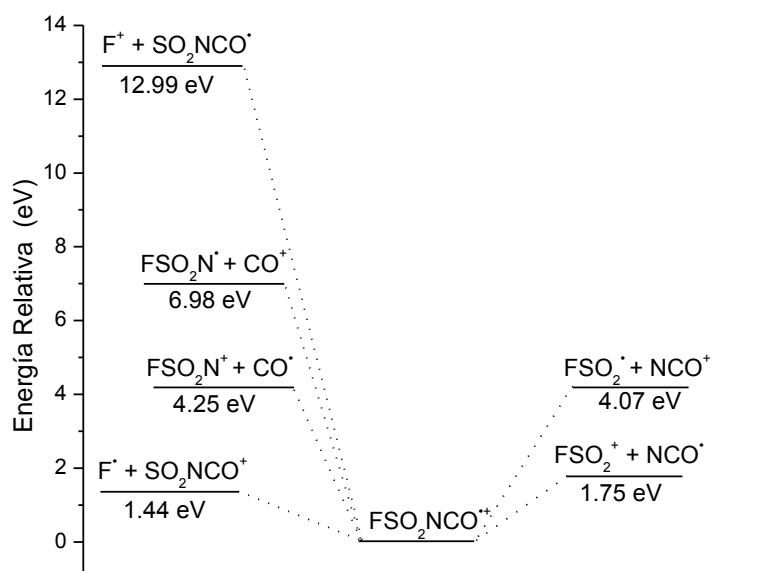
En los espectros tomados a mayores energías fotónicas se observa la variación de la intensidad relativa de las bandas y la aparición de nuevas señales, demostrando la apertura de nuevos caminos de fragmentación. Se favorece la formación de iones más pequeños, específicamente la formación de  $\text{CO}^+$  (28 uma/q),  $\text{NO}^+$  (30 uma/q),  $\text{SO}_2^+$  (64 uma/q), entre otros. La presencia del ión  $\text{NO}^+$ , que se observa desde 16,0 eV, sólo puede ser interpretada como un proceso de rearreglo luego del proceso de ionización. En la Figura 4.3 se puede observar la variación de la intensidad de los diferentes iones con respecto a la energía.



**Figura 4.3.** Intensidad relativa (%) de los iones presentes en los espectros PEPICO como función de la energía fotónica entre 13,0 y 21,0 eV para el  $\text{FSO}_2\text{NCO}$ .

Con el interés de comprender la factibilidad de estas rupturas se realizaron cálculos computacionales de los iones obtenidos en las medidas utilizando el

método UB3LYP/6-311+G(d), teniendo en cuenta sólo fragmentos originados en la ruptura de un enlace. A partir de estos resultados se graficaron los perfiles de energía de las posibles disociaciones del radical catión  $\text{FSO}_2\text{NCO}^+$ . Los resultados se presentan en la Figura 4.4.



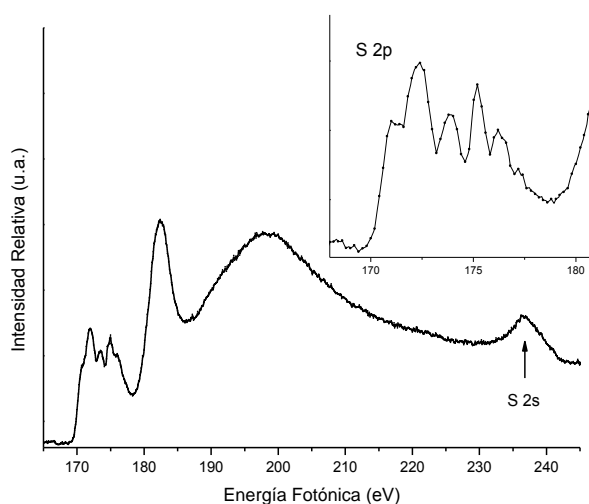
**Figura 4.4.** Perfil de energía teórico para la especie  $\text{FSO}_2\text{NCO}^+$ .

Del esquema presentado en la figura se evidencia que la ruptura del enlace F–S, para generar la especie cargada  $\text{SO}_2\text{NCO}^+$ , es la más favorable energéticamente, mientras que la misma ruptura generando el fragmento  $\text{SO}_2\text{NCO}^\bullet$  neutro es desfavorecida, en acuerdo con lo observado en los espectros PEPICO, en donde a partir de 15,0 eV, la especie  $\text{SO}_2\text{NCO}^+$  se empieza a observar, mientras que el ión  $\text{F}^+$  no se observa a ninguna de las energías utilizadas. Al analizar la ruptura del enlace S–N en donde se forman las especies  $\text{FSO}_2$  y  $\text{NCO}$ , los resultados teóricos arrojan que la formación del ión  $\text{FSO}_2^+$  es más favorable que la formación del ión  $\text{NCO}^+$ , en coincidencia con los resultados experimentales.

#### 4. 4. 2. Región electrónica de capa interna

##### 4. 4. 2. 1. Rendimiento total de iones (TIY)

Los espectros de rendimiento total de iones, TIY, en los que se grafica la totalidad de los iones positivos que llegan al detector como una función de la energía de la radiación incidente, fueron medidos en las regiones de energía correspondientes a las excitaciones electrónicas de carozo atómico de todos los átomos presentes en la molécula, incluyendo los niveles S 2p y 2s, C 1s, N 1s, O 1s y F 1s.



**Figura 4.5.** Espectro de rendimiento total de iones (TIY) para la molécula  $\text{FSO}_2\text{NCO}$  tomado en la región de energías correspondiente al borde de absorción de los niveles 2p y 2s del azufre.

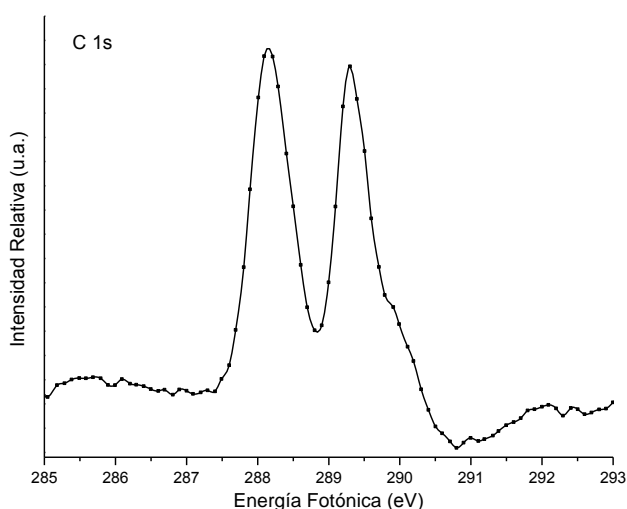
En la Figura 4.5 se puede observar el espectro TIY correspondiente a la excitación de electrones del nivel S 2p y 2s. El espectro fue medido entre 164,0 y 245,0 eV, con un paso de energía de 0,2 eV y con un tiempo de adquisición de 4 segundos. La presión fue mantenida aproximadamente a  $2,2 \times 10^{-6}$  mbar y las rendijas tuvieron una apertura de 150  $\mu\text{m}$ .

En el espectro de la zona del S 2p se observa un grupo de 5 bandas ubicadas antes del umbral de ionización a 171,0 eV, 172,4 eV, 174,0 eV, 175,2 eV, 176,2 eV y un pequeño hombro a 177,2 eV. El umbral de ionización se observa a 183,2 eV. Estos procesos electrónicos se pueden interpretar mediante transiciones resonantes que involucran excitaciones de electrones en la capa 2p del azufre hacia orbitales moleculares antienlazantes. Por otro lado, la zona del umbral de ionización para los electrones ubicados en el nivel 2s del átomo de azufre se compone de una sola banda a 237,1 eV.

En la región del azufre 2p se esperan al menos dos bandas debido al desdoblamiento espín órbita ( $2p_{3/2}$  y  $2p_{1/2}$ ). Reportes de la literatura indican un valor de 1,201 eV para este desdoblamiento en la especie H<sub>2</sub>S.<sup>12</sup> Para el SO<sub>2</sub> se espera que las señales derivadas del desdoblamiento espín órbita de los niveles 2p ( $2p_{3/2}$  y  $2p_{1/2}$ ) tengan una diferencia de energía en el espectro fotoelectrónico de 1,3 eV.<sup>13</sup> Para moléculas relacionadas como por ejemplo el dimetil sulfóxido, CH<sub>3</sub>SOCH<sub>3</sub> se reportó la misma diferencia de energía, así como también la relación 2:1 esperada para los componentes  $2p_{3/2}$ : $2p_{1/2}$ .<sup>14</sup> El espectro TIY para esta zona puede ser interpretado por resonancias principalmente desde los niveles  $2p_{3/2}$  y  $2p_{1/2}$  hacia dos orbitales moleculares desocupados. Las transiciones S2p →  $\sigma^*$  S–F (LUMO+1) y S2p →  $\sigma^*$  S–N (LUMO+3) pueden ser propuestas para explicar los dos pares de resonancias más intensas. En la Figura 4.5 pueden notarse dos grupos de bandas con una relación de intensidades 2:1 cada una. Ambos grupos de bandas presentan la diferencia de energía esperada.

Los orbitales moleculares desocupados obtenidos computacionalmente mostrados al principio de este capítulo, correspondientes a la especie neutra FSO<sub>2</sub>NCO en su estado electrónico fundamental, permiten sugerir que los tránsitos electrónicos de los electrones del azufre 2p se dan principalmente hacia los orbitales LUMO+1 ( $\sigma^*$  S–F), LUMO+3 ( $\sigma^*$  S–N), LUMO+4 ( $\sigma^*$  S=O) y LUMO+5 ( $\sigma^*$  S=O).

Siguiendo los potenciales de ionización en orden creciente de energía se encuentra la excitación y umbral de ionización de los electrones 1s del átomo de carbono.

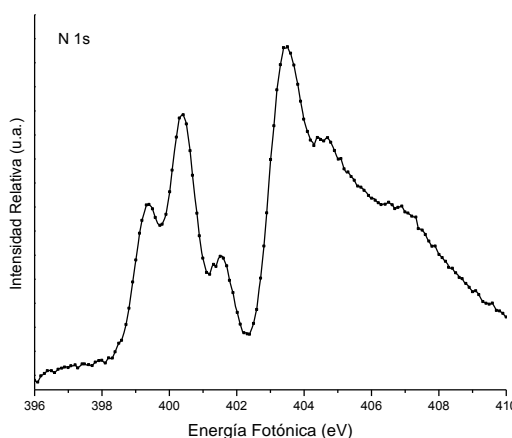


**Figura 4.6.** Espectro de rendimiento total de iones (TIY) para la molécula  $\text{FSO}_2\text{NCO}$  tomado en la región de energías correspondiente al borde de absorción del carbono 1s.

El espectro TIY que se muestra en la Figura 4.6 es el resultado del promedio de 3 medidas desde 285,0 hasta 295,0 eV, con un paso de energía de 0,1 eV y un tiempo de acumulación de 3 segundos. La presión fue mantenida a  $4,3 \times 10^{-6}$  mbar y las rendijas abiertas 100  $\mu\text{m}$ . En la figura se puede observar la presencia de dos máximos ubicados a 288,02 eV y 289,3 eV, presentando la segunda banda menor intensidad. Estas bandas pueden ser debidas, probablemente, a transiciones de electrones de carozo del átomo de carbono hacia orbitales del tipo  $\pi^* \text{C=O}$ ,  $\sigma^* \text{C=O}$  ó  $\sigma^* \text{N=C}$ . También se puede observar que el umbral de ionización se observa aproximadamente a 292 eV.

También se obtuvo el espectro TIY para la región de energía fotónica correspondiente a transiciones asociadas con electrones internos del átomo de nitrógeno en el nivel 1s. Se realizó la medida desde 395,0 hasta 410,0 eV, con un paso de energía de 0,5 eV y un tiempo de adquisición de 2 segundos, mientras que las demás condiciones experimentales se mantuvieron iguales que para el espectro

anterior. Este espectro presenta varias señales. En primer lugar se pueden observar cuatro mínimos ubicados a 399,4, 400,4, 401,6 y 403,5 eV. Estas bandas, que presentan diferentes intensidades, podrían asignarse a excitaciones electrónicas a los orbitales antienlazantes  $\sigma^*\text{S}-\text{N}$  y  $\sigma^*\text{N}=\text{C}$ . El umbral de ionización se observa aproximadamente a 407 eV.

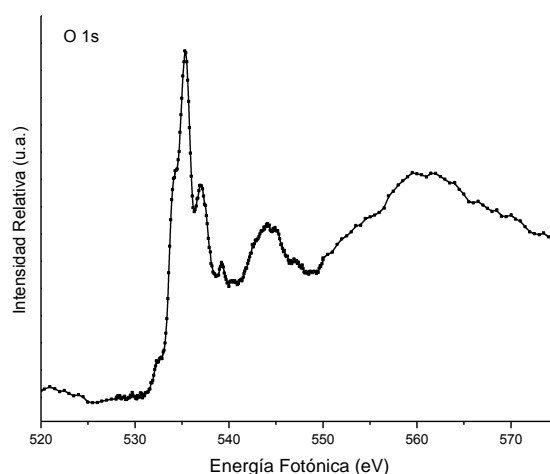


**Figura 4.7.** Espectro de rendimiento total de iones (TIY) de la molécula  $\text{FSO}_2\text{NCO}$  tomado en la región de energías correspondiente al borde de absorción del nitrógeno 1s.

El espectro registrado para la región de energía fotónica correspondiente a la excitación de electrones 1s de los átomos de oxígeno se presenta en la Figura 4.8. Para obtener este espectro se realizó un barrido de energía en tres etapas: la primera desde 520,0 hasta 528,0 eV con un paso de energía de 0,5 eV, la segunda de 528,0 a 550,0 eV con un paso de energía de 0,1 eV y finalmente desde 550,0 hasta 574,0 eV con un paso de 0,5 eV. Cada etapa fue tomada con un tiempo de adquisición de 8 segundos. La presión se mantuvo en  $3,9 \times 10^{-6}$  mbar y las rendijas en 100  $\mu\text{m}$ . Fueron acumuladas 3 repeticiones que posteriormente se promediaron.

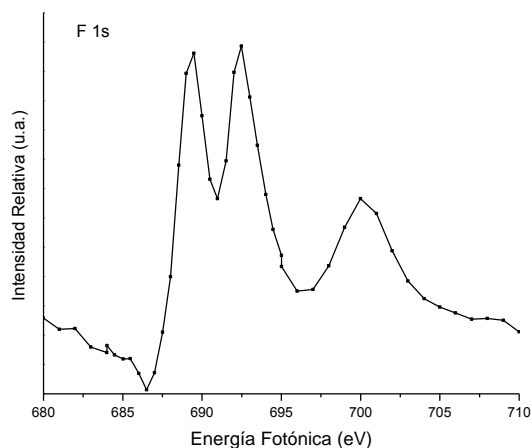
Por debajo del umbral de ionización, ubicado aproximadamente a 560 eV, se observa un grupo de señales. El complejo patrón de resonancia, con el pico más intenso a 535,3 eV, se puede explicar a través de transiciones de electrones 1s que

se superponen parcialmente en cada uno de los tres átomos de oxígeno hacia diferentes orbitales moleculares vacantes. Posiblemente las resonancias entre  $\text{O } 1s (-\text{SO}_2-) \rightarrow \sigma^* \text{S=O}$  ( $\text{LUMO}+4$ ,  $\text{LUMO}+5$ ),  $\text{O } 1s (-\text{NCO}) \rightarrow \pi^* \text{C=O}$  y  $\text{O } 1s (-\text{NCO}) \rightarrow \sigma^* \text{C=O}$  son responsables por las señales observadas. Considerando que las señales que provienen de transiciones de los electrones antienlazantes con carácter  $\pi$  de los electrones del  $\text{O } 1s$  son usualmente más intensas que las producidas por la resonancia de los orbitales moleculares  $\sigma^*$ ,<sup>15-16</sup> se asignó la banda más intensa en el espectro, localizada a 535,5 eV a la transición  $\text{O } 1s (-\text{NCO}) \rightarrow \pi^* \text{C=O}$ .



**Figura 4.8.** Espectro de rendimiento total de iones (TIY) de la molécula  $\text{FSO}_2\text{NCO}$  tomado en la región de energías correspondiente al borde de absorción del oxígeno 1s.

El espectro TIY registrado en la región del flúor 1s fue medido desde 675,0 hasta 684,0 eV con un paso de energía de 1 eV, luego desde 684,0 hasta 695,0 eV con un paso de 0,5 eV y finalmente desde 695,0 hasta 710,0 con un paso de 1 eV. Los demás parámetros se mantuvieron iguales que en el caso anterior. El espectro, que fue promediado 3 veces, presenta 3 máximos 689,5, 692,5 y 699,9 eV. Puede sugerirse que la transición más probable en esta zona podría ocurrir hacia el orbital antienlazante  $\sigma^* \text{S-F}$  principalmente. El umbral de ionización se observa aproximadamente a 690,5 eV.



**Figura 4.9.** Espectro de rendimiento total de iones (TIY) de la molécula  $\text{FSO}_2\text{NCO}$  tomado en la región de energías correspondiente al borde de absorción del flúor 1s.

#### 4. 4. 2. 2. Espectros PEPICO (PHOTOELECTRON PHOTOION COINCIDENCE)

Se midieron varios espectros PEPICO en las líneas TGM y SGM que incluyen las transiciones más importantes en las regiones de energía correspondientes a los átomos de azufre 2p y 2s, carbono 1s, oxígeno 1s, nitrógeno 1s y flúor 1s para la molécula  $\text{FSO}_2\text{NCO}$ . Los picos presentes en estos espectros se forman por el arribo de solo un ión generado en un único evento disociativo. Los espectros pueden presentar contribuciones de procesos de ionización simple y/o de ionización múltiple. Sin embargo, en este último caso, solo se detecta el ión más liviano.

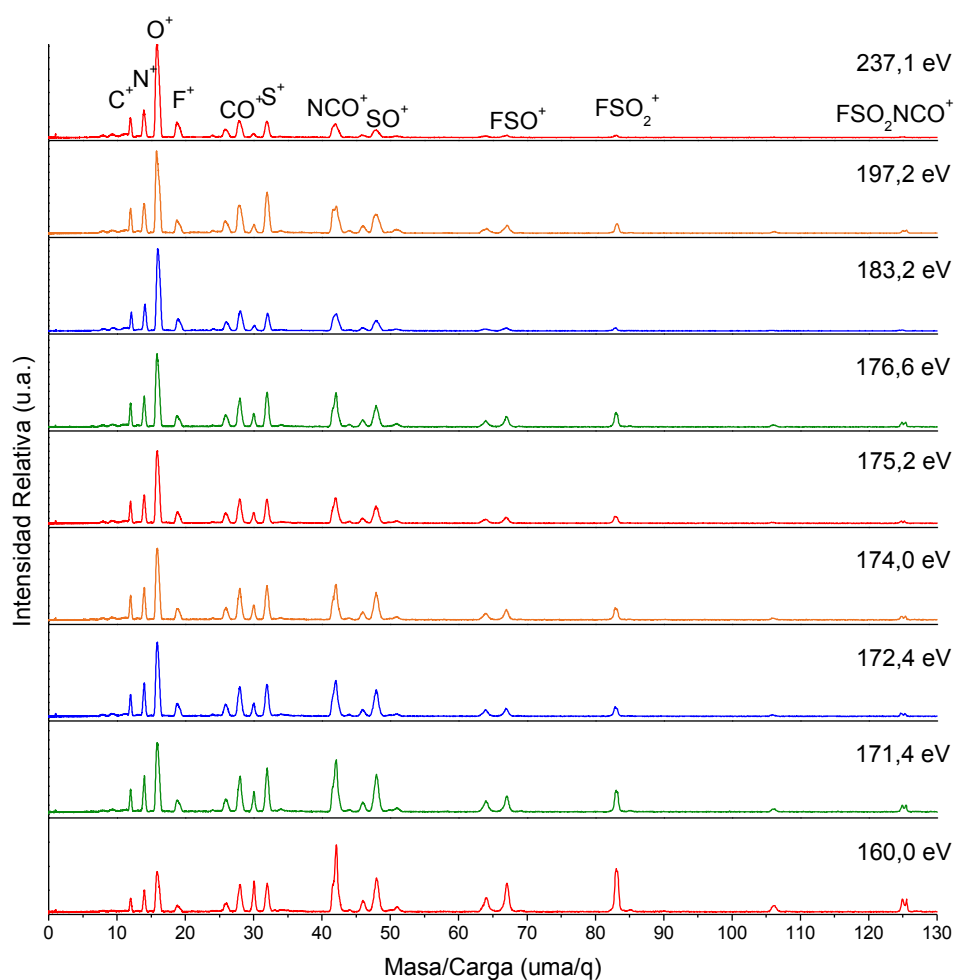
##### Línea de luz TGM

Los espectros de coincidencias registrados en la línea TGM fueron medidos a los valores de energía obtenidos en los espectros TIY para los umbrales de ionización del S 2p y 2s. También se midieron espectros en los diversos picos de la zona de resonancia del azufre 2p y por encima y debajo de los umbrales de



ionización con el fin de identificar los diversos procesos resonantes en las fragmentaciones generadas.

Los espectros medidos en la línea de luz TGM son mostrados en la Figura 4.10. En la Tabla 4.2 se presentan los valores relativos del área de los principales fragmentos iónicos según la variación de la energía alrededor de los umbrales de ionización del azufre 2p y 2s, medidos en la línea de luz TGM.



**Figura 4.10.** Espectros PEPICO del  $\text{FSO}_2\text{NCO}$  tomados a energías fotónicas correspondientes a las resonancias principales en las regiones del azufre 2p y 2s.

**Tabla 4.2.** Áreas relativas (%) para los fragmentos iónicos obtenidos en los espectros PEPICO medidos a las energías fotónicas correspondientes a los bordes de absorción S 2p y 2s.

m/z	Ion	Energía Fotónica (eV)								
		160,0	171,4	172,4	174,0	175,2	176,6	183,2	197,2	237,1
6	$\text{C}^{2+}$	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0
8	$\text{O}^{2+}$	2,6	2,7	2,6	2,5	2,9	2,3	2,8	2,4	2,5
9,5	$\text{F}^{2+}$	2,8	3,2	3,3	2,7	3,1	2,6	3,4	2,7	3,2
12	$\text{C}^+$	3,5	4,6	5,3	5,7	6,0	5,7	5,8	5,7	6,3
14	$\text{N}^+$	5,4	7,5	8,5	8,3	8,9	8,2	9,3	8,2	9,8
16	$\text{O}^+$	13,0	19,1	24,0	23,2	27,3	25,1	35,6	26,4	40,8
19	$\text{F}^+$	3,5	4,6	5,3	4,8	5,5	4,9	6,3	5,1	7,4
22	$\text{CS}^{2+}$	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0
24	$\text{SO}^{2+}$	0,0	1,0	1,0	1,0	1,1	0,9	1,1	1,0	1,0
26	$\text{NC}^+$	3,6	4,2	4,4	4,4	4,6	4,5	4,4	4,5	4,0
28	$\text{CO}^+$	7,3	8,4	8,5	8,6	8,1	8,4	8,2	8,9	7,0
30	$\text{NO}^+$	5,3	3,6	3,2	3,4	3,1	3,1	2,0	2,2	1,5
32	$\text{S}^+$	6,7	8,7	8,1	8,3	7,1	8,5	6,0	9,9	5,6
42	$\text{NCO}^+$	14,4	11,9	10,7	10,1	9,1	9,9	8,1	9,5	6,4
44	$\text{CS}^+$	1,2	1,1	1,0	1,0	1,1	1,0	0,7	1,0	0,6
46	$\text{SN}^+$	3,2	2,7	2,3	2,5	2,2	2,3	1,6	2,3	1,3
48	$\text{SO}^+$	8,7	8,6	7,5	7,6	6,2	6,6	4,7	6,6	3,7
51	$\text{FS}^+$	2,4	2,0	1,6	1,7	1,8	1,7	1,4	1,7	1,1
64	$\text{SO}_2^+$	4,3	3,3	2,5	2,5	2,3	2,3	1,5	1,9	1,1
67	$\text{FSO}^+$	6,1	3,5	2,5	2,8	2,4	2,9	1,6	2,3	1,2
83	$\text{FSO}_2^+$	7,4	3,2	2,0	2,4	1,9	2,6	1,0	1,6	0,7
106	$\text{SO}_2\text{NCO}^+$	1,6	1,0	0,7	0,7	0,7	0,7	0,4	0,6	0,3
125	$\text{FSO}_2\text{NCO}^+$	2,3	1,0	0,7	0,8	0,7	0,8	0,4	0,5	0,3

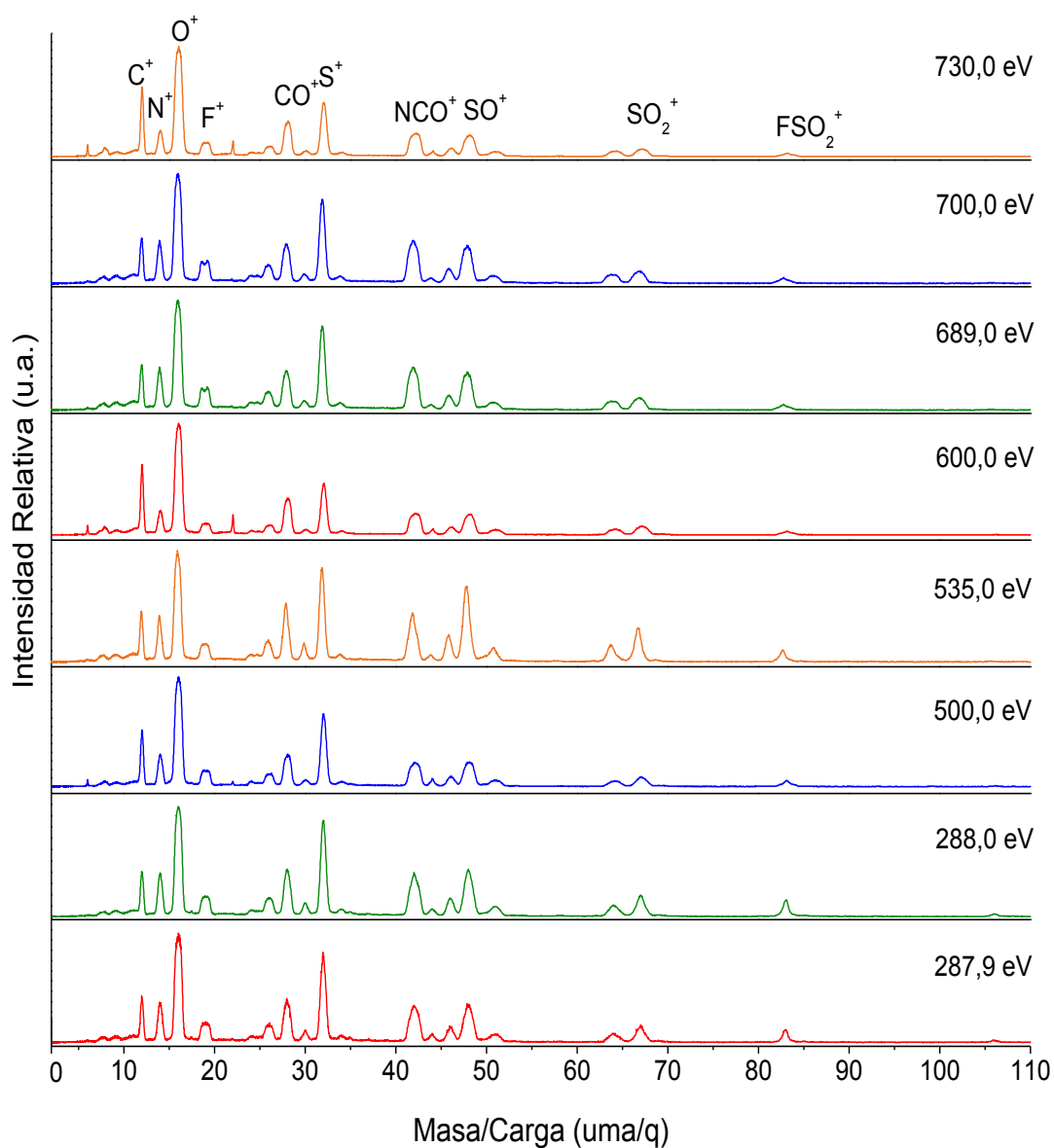
En los espectros PEPICO medidos con radiación correspondiente a la excitación de electrones de las capas internas se observa el ión molecular con muy

baja intensidad, contrario a lo detectado cuando la excitación se realizó con luz de energía correspondiente a la zona de valencia, en donde este ión es uno de los más abundantes. Esta observación está directamente relacionada con la ocurrencia de procesos de doble ionización –directa o bien procesos de decaimiento Auger– en la zona de energías del carozo electrónico. El fragmento SO<sub>2</sub>NCO<sup>+</sup> que se forma por la ruptura del enlace F–S también tiene poca intensidad, mientras que la formación del ión F<sup>+</sup> se ve favorecida con el incremento de la energía.

Al incrementar la energía los fragmentos grandes disminuyen en abundancia y los iones atómicos se hacen más importantes. Esto se debe al incremento de procesos de explosión Coulómbica, generados por la interacción repulsiva entre cargas positivas. En la zona de valencia, por ejemplo, se observaron como iones principales, además del ión molecular, los iones FSO<sub>2</sub><sup>+</sup> y CO<sup>+</sup>. Sin embargo con la aplicación de altas energías se evidenció el constante incremento del ión O<sup>+</sup>, ión que por cierto no se observó en la zona de valencia. También se observan los iones SO<sub>2</sub><sup>+</sup>, FSO<sup>+</sup>, FSO<sub>2</sub><sup>+</sup> y FSO<sub>2</sub>NCO<sup>+</sup>, que solo pueden ser originados por procesos de ionización simple ya que sólo se detecta el fragmento iónico más liviano en cada fragmentación molecular en los espectros PEPICO.

### **Línea de luz SGM**

En la Figura 4.11 se muestran los espectros de coincidencias PEPICO obtenidos irradiando la muestra gaseosa de FSO<sub>2</sub>NCO con fotones de energías correspondientes a las resonancias principales en las regiones del C 1s, O 1s y F 1s, medidos en la línea SGM.



**Figura 4.11.** Espectros PEPICO del  $\text{FSO}_2\text{NCO}$  tomados a energías fotónicas correspondientes a las resonancias principales en las regiones del C 1s, O 1s y F 1s.

**Tabla 4.4.** Áreas relativas (%) para los fragmentos iónicos obtenidos en los espectros PEPICO medidos a energías fotónicas correspondientes a los bordes de absorción C 1s, O 1s y F 1s. FSO<sub>2</sub>NCO.

m/z	Ion	Energía Fotónica (eV)						
		287,9	288,0	500,0	535,0	600,0	689,5	730,0
6	C <sup>2+</sup>	0,6	0,7	0,7	0,8	1,1	0,5	1,3
8	O <sup>2+</sup>	2,2	2,1	2,1	2,6	3,2	1,7	3,4
9,5	F <sup>2+</sup>	2,3	2,3	1,8	2,7	2,2	1,8	2,3
12	C <sup>+</sup>	5,9	5,5	8,0	5,8	10,1	5,6	9,7
14	N <sup>+</sup>	6,9	6,9	6,6	6,4	5,3	7,0	5,6
16	O <sup>+</sup>	25,4	23,2	30,5	21,5	32,2	23,5	31,2
19	F <sup>+</sup>	5,2	5,0	5,1	4,4	3,9	5,1	4,5
22	CS <sup>2+</sup>	0,3	0,3	0,3	0,3	1,1	0,3	1,0
24	SO <sup>2+</sup>	1,0	1,0	0,9	1,1	0,8	1,0	0,8
26	NC <sup>+</sup>	3,7	3,7	3,1	3,6	2,6	3,7	2,7
28	CO <sup>+</sup>	7,3	7,3	6,8	7,4	8,0	7,4	7,4
30	NO <sup>+</sup>	1,6	1,8	1,2	2,0	1,1	1,8	1,1
32	S <sup>+</sup>	13,0	13,0	12,6	11,7	9,5	13,1	9,9
42	NCO <sup>+</sup>	7,5	7,7	6,2	7,2	5,9	7,8	6,2
44	CS <sup>+</sup>	0,8	0,8	0,8	0,7	0,6	0,8	0,6
46	SN <sup>+</sup>	2,2	2,5	1,8	3,0	1,6	2,5	1,6
48	SO <sup>+</sup>	6,9	7,5	5,8	9,4	5,1	7,6	5,2
51	FS <sup>+</sup>	1,6	1,8	1,4	1,9	1,3	1,8	1,3
64	SO <sub>2</sub> <sup>+</sup>	1,7	2,0	1,3	2,3	1,5	2,0	1,5
67	FSO <sup>+</sup>	2,5	2,9	2,0	3,7	2,1	3,0	1,8
83	FSO <sub>2</sub> <sup>+</sup>	1,3	1,6	0,9	1,2	0,7	1,7	0,7
106	SO <sub>2</sub> NCO <sup>+</sup>	0,2	0,4	0,1	0,2	0,1	0,4	0,2
125	FSO <sub>2</sub> NCO <sup>+</sup>	0,3	0,4	0,0	0,3	0,0	0,1	0,0

A mayores energías se evidencia el ensanchamiento de los picos y la disminución en la intensidad de los fragmentos de mayor masa, debido a la apertura de canales de disociación favorecidos a estos valores de energía. La energía fotónica alcanza valores suficientes para ionizar electrones internos y deja de observarse la señal correspondiente al ión molecular. También se favorece la formación de fragmentos doblemente cargados como C<sup>2+</sup>, O<sup>2+</sup>, F<sup>2+</sup>, CS<sup>2+</sup> y SO<sup>2+</sup>.

Los espectros medidos en la línea SGM muestran el incremento en la producción del ión O<sup>+</sup> con el aumento de la energía fotónica incidente; a 287,9 eV la intensidad es de 25,4 % e incrementa hasta 31,2 % cuando se aplica una energía de 730,0 eV. Sin embargo la resolución del espectrómetro de tiempo de vuelo utilizado en este experimento no permite resolver si este pico está formado exclusivamente por oxígeno o si tiene contribución del ión S<sup>2+</sup>.

Al analizar en forma conjunta los espectros medidos en las líneas TGM y SGM se concluye que no se observan procesos de fragmentación específicos para una energía determinada. La estructura molecular y electrónica del FSO<sub>2</sub>NCO permite explicar este fenómeno. La presencia de los diversos enlaces  $\pi$  en la molécula favorece la deslocalización electrónica de los electrones de valencia sobre todo el esqueleto de la molécula. Esto genera la pérdida de la “memoria” del sitio inicial del hueco electrónico que inició la fragmentación.

Un ejemplo comparativo de este tipo de deslocalización electrónica fue reportado para dos especies con diversos enlaces  $\pi$  a lo largo de la molécula, CH<sub>3</sub>OCOCN y CH<sub>3</sub>OCOCH<sub>2</sub>CN. En el primer caso los electrones de valencia están fuertemente deslocalizados sobre todo el esqueleto de la molécula debido a la presencia de varios enlaces  $\pi$ . Cuando los electrones de valencia son ionizados vía un decaimiento Auger (LVV), el estado final, correspondiente a un ión con carga +2, deslocaliza estos huecos en orbitales de valencia sobre toda la molécula, perdiendo así la “memoria” del sitio inicial donde se generó el proceso primario de ionización. Por lo anterior, al variar la energía fotónica los espectros TOF obtenidos son esencialmente iguales. Mientras que para el compuesto CH<sub>3</sub>OCOCH<sub>2</sub>CN se observó

una clara fragmentación específica de sitio debido a que el grupo  $\text{CH}_2$  rompe la conjugación de los enlaces  $\pi$  de los grupos funcionales  $\text{C}=\text{N}$  y  $\text{C}=\text{O}$ .<sup>17</sup>

#### 4. 4. 2. 3. Espectros PEPIPICO (PHOTOELECTRON PHOTOION PHOTOION COINCIDENCE)

Los espectros PEPIPICO se basan en la detección de un electrón y dos iones positivos producidos como consecuencia de un proceso de fotoionización. Esta es una poderosa técnica para estudiar los mecanismos de fotofragmentación luego que una molécula ha sido doblemente ionizada. Este tipo de espectro está compuesto por varias islas de coincidencia, como puede verse en la Figura 4.12, que muestra el espectro PEPIPICO del  $\text{FSO}_2\text{NCO}$  medido a 182,4 eV. La pendiente y forma de cada isla contiene la información necesaria para el análisis de la dinámica de la fragmentación.

Los espectros PEPIPICO para la molécula  $\text{FSO}_2\text{NCO}$  fueron medidos a las mismas energías fotónicas que los espectros PEPICO. Estos espectros demuestran muchas dobles coincidencias (ver Figura 4.12), revelando diferentes mecanismos de fragmentación a partir del catión  $\text{FSO}_2\text{NCO}$  doblemente cargado. En la Tabla 4.5 se presentan los porcentajes de abundancia relativa de cada coincidencia a todas las energías medidas.

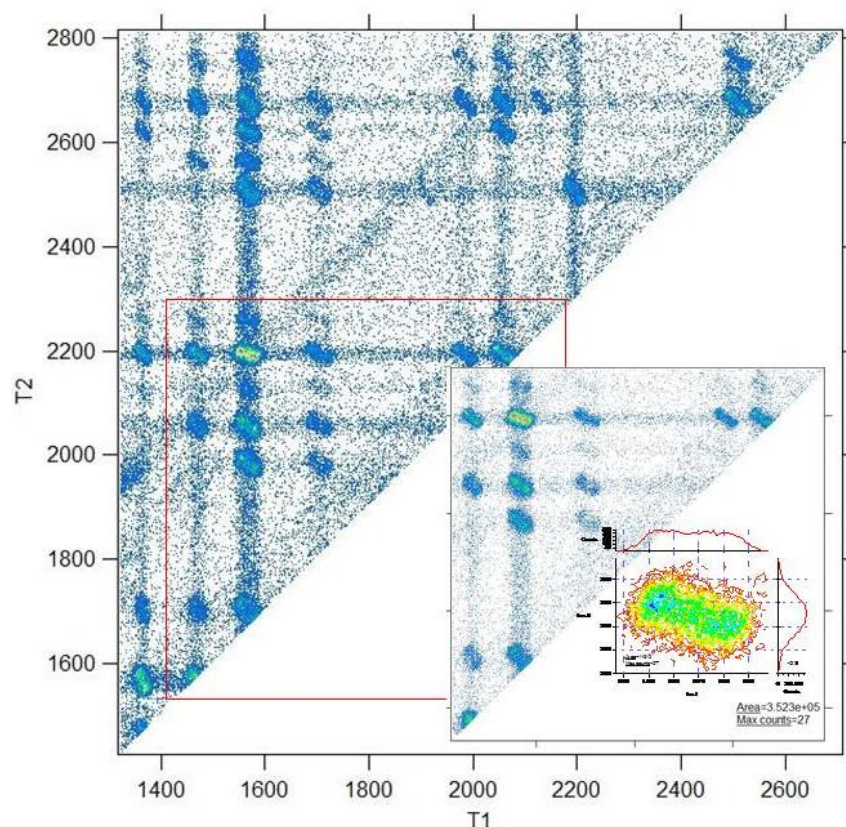
**Tabla 4.5.** Porcentaje de intensidades relativa para las islas de dobles coincidencias obtenidas de los espectros PEPIPICO en función de la energía fotónica (en eV) para el  $\text{FSO}_2\text{NCO}$

Coincidencia	% Intensidad relativa							
	183,2	287,9	288,0	500,0	535,0	600,0	689,5	730,0
$\text{NCO}^+/\text{SO}^+$	5,0	2,4	3,5	2,3	2,5	2,9	3,4	3,1

$\text{S}^+/\text{NCO}^+$	2,2	1,0	1,9	1,1	1,2	1,0	1,2	1,3
$\text{CO}^+/\text{SO}^+$	2,6	0,9	1,9	1,2	1,6	1,2	1,4	1,4
$\text{CO}^+/\text{SN}^+$	1,7	0,3	1,2	0,5	0,9	0,7	0,7	0,8
$\text{CO}^+/\text{S}^+$	4,5	2,9	4,0	2,8	3,0	2,6	2,9	2,5
$\text{NC}^+/\text{S}^+$	1,8	1,0	1,9	1,2	1,2	1,1	1,3	1,2
$\text{F}^+/\text{S}^+$	1,8	2,1	3,2	2,8	2,6	2,3	3,1	2,7
$\text{O}^+/\text{FS}^+$	1,2	0,4	1,2	0,8	0,7	0,9	0,9	0,9
$\text{O}^+/\text{SO}^+$	4,8	2,8	3,7	3,7	2,9	3,6	3,3	3,3
$\text{O}^+/\text{SN}^+$	3,4	0,9	2,4	1,6	1,9	1,7	1,9	1,9
$\text{O}^+/\text{NCO}^+$	5,3	2,0	3,5	2,2	2,4	2,2	2,9	2,4
$\text{O}^+/\text{S}^+$	23,0	38,5	23,6	25,8	28,7	19,7	25,4	19,7
$\text{O}^+/\text{CO}^+$	7,7	5,0	5,3	5,5	4,6	7,8	5,0	6,7
$\text{O}^+/\text{NC}^+$	5,6	3,0	4,4	3,5	3,8	3,0	4,1	3,3
$\text{O}^+/\text{F}^+$	4,9	6,5	7,7	7,7	8,0	6,3	9,0	7,1
$\text{N}^+/\text{SO}^+$	2,1	0,5	1,4	0,7	0,9	0,9	0,9	0,9
$\text{N}^+/\text{S}^+$	4,3	4,0	4,7	4,4	4,5	3,5	4,4	3,5
$\text{N}^+/\text{CO}^+$	1,9	0,6	1,7	1,1	1,1	1,0	1,4	1,1
$\text{N}^+/\text{O}^+$	3,8	8,2	9,2	9,4	10,2	7,7	10,4	8,3
$\text{C}^+/\text{S}^+$	3,0	3,6	3,8	3,6	4,0	3,0	3,8	3,1
$\text{C}^+/\text{O}^+$	9,3	13,4	9,9	18,0	13,3	26,9	12,5	24,6



Una vista general de la Tabla 4.5 nos permite observar que la mayoría de las fragmentaciones obtenidas son producidas entre fragmentos atómicos. En particular, la coincidencia más abundante se presenta entre los iones  $\text{O}^+$  y  $\text{S}^+$ , siendo la abundancia a 287,9 eV de 38,5 % y a 689,5 eV de 25,4 %. Sólo a 600,0 y 730,0 eV la coincidencia entre  $\text{C}^+$  y  $\text{O}^+$  se transforma en la más abundante.



**Figura 4.12.** Espectro PEPICO medido a 182,4 eV, el recuadro muestra la isla de coincidencia entre los iones atómicos  $\text{O}^+$  y  $\text{S}^+$ .

### Mecanismos de fotofragmentación

Los diversos procesos de fotofragmentación fueron elucidados con los formalismos propuestos por Eland<sup>18</sup> y Simon.<sup>19</sup> Se realizó la comparación de las pendientes experimentales con las calculadas para los posibles mecanismos.

Para la molécula  $\text{FSO}_2\text{NCO}$  no se esperan mecanismos de fragmentación únicos para una energía determinada debido a la deslocalización de los electrones de valencia alrededor del esqueleto atómico, como se discutió anteriormente en este capítulo. Se evaluaron varios mecanismos y se encontró que en algunos casos las pendientes experimentales pueden ser explicadas mediante más de un mecanismo. A continuación se presentan los posibles mecanismos de fotofragmentación derivados de la interpretación de las islas obtenidas en los espectros PEPICO.

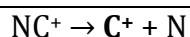
**Tabla 4.6.** Mecanismos de fragmentación propuestos para la molécula  $\text{FSO}_2\text{NCO}$ .

$\alpha$ exp <sup>a</sup>	Coincidencia	Mecanismos propuestos	Denominación	$\alpha$ teórica
-1,0	<b>NCO<sup>+</sup>/SO<sup>+</sup></b>	• $\text{FSO}_2\text{NCO}^{2+} \rightarrow \text{F} + \text{SO}_2\text{NCO}^{2+}$	IV-DCS	-1,0
		$\text{SO}_2\text{NCO}^{2+} \rightarrow \text{O} + \text{SONCO}^{2+}$		
		$\text{SONCO}^{2+} \rightarrow \text{NCO}^+ + \text{SO}^+$		
		• $\text{FSO}_2\text{NCO}^{2+} \rightarrow \text{FO} + \text{SONCO}^{2+}$	III- DCS	-1,0
		$\text{SONCO}^{2+} \rightarrow \text{SO}^+ + \text{NCO}^+$		
		• $\text{FSO}_2\text{NCO}^{2+} \rightarrow \text{F} + \text{SO}_2\text{NCO}^{2+}$	IV-SDDCS	-0,7
		$\text{SO}_2\text{NCO}^{2+} \rightarrow \text{SO}_2^+ + \text{NCO}^+$		
		$\text{SO}_2^+ \rightarrow \text{O} + \text{SO}^+$		
		• $\text{FSO}_2\text{NCO}^{2+} \rightarrow \text{O} + \text{FSONCO}^{2+}$	IV-SDDCS	-0,7
		$\text{FSONCO}^{2+} \rightarrow \text{FSO}^+ + \text{NCO}^+$		
		$\text{FSO}^+ \rightarrow \text{F} + \text{SO}^+$		
-1,5	<b>S<sup>+</sup>/NCO<sup>+</sup></b>	• $\text{FSO}_2\text{NCO}^{2+} \rightarrow \text{F} + \text{SO}_2\text{NCO}^{2+}$	IV- DCS	-1,0
		$\text{SO}_2\text{NCO}^{2+} \rightarrow \text{O}_2^+ + \text{SNCO}^{2+}$		
		$\text{SNCO}^{2+} \rightarrow \text{S}^+ + \text{NCO}^+$		
		• $\text{FSO}_2\text{NCO}^{2+} \rightarrow \text{O} + \text{FSONCO}^{2+}$	IV- DCS	-1,0
		$\text{FSONCO}^{2+} \rightarrow \text{FO} + \text{SNCO}^{2+}$		
		$\text{SNCO}^{2+} \rightarrow \text{S}^+ + \text{NCO}^+$		
		• $\text{FSO}_2\text{NCO}^{2+} \rightarrow \text{F} + \text{SO}_2\text{NCO}^{2+}$		

		$\text{SO}_2\text{NCO}^{2+} \rightarrow \text{NCO}^+ + \text{SO}_2^+$		
		$\text{SO}_2^+ \rightarrow \text{S}^+ + \text{O}_2$	IV-SDDCS	-2,0
		• $\text{FSO}_2\text{NCO}^{2+} \rightarrow \text{F} + \text{SONCO}^{2+}$		
		$\text{SONCO}^{2+} \rightarrow \text{NCO}^+ + \text{SO}^+$		
		$\text{SO}^+ \rightarrow \text{S}^+ + \text{O}$	IV-SDDCS	-2,2
-1,2	<b>CO<sup>+</sup>/SO<sup>+</sup></b>	• $\text{FSO}_2\text{NCO}^{2+} \rightarrow \text{FSO}_2^+ + \text{NCO}^+$	IV-SDC	-0,9
		$\text{NCO}^+ \rightarrow \text{N} + \text{CO}^+$		
		$\text{FSO}_2^+ \rightarrow \text{FO} + \text{SO}^+$		
		• $\text{FSO}_2\text{NCO}^{2+} \rightarrow \text{FSO}^+ + \text{ONCO}^+$		
		$\text{FSO}^+ \rightarrow \text{F} + \text{SO}^+$	IV- SDC	-1,4
		$\text{ONCO}^+ \rightarrow \text{NO} + \text{CO}^+$		
-0,8	<b>CO<sup>+</sup>/SN<sup>+</sup></b>	• $\text{FSO}_2\text{NCO}^{2+} \rightarrow \text{F} + \text{SO}_2\text{NCO}^{2+}$	IV-SDDCS	-0,6
		$\text{SO}_2\text{NCO}^{2+} \rightarrow \text{SO}_2\text{N}^+ + \text{CO}^+$		
		$\text{SO}_2\text{N}^+ \rightarrow \text{O}_2 + \text{SN}^+$		
		• $\text{FSO}_2\text{NCO}^{2+} \rightarrow \text{O} + \text{FSONCO}^{2+}$		
		$\text{FSONCO}^{2+} \rightarrow \text{FSON}^+ + \text{CO}^+$		
		$\text{FSON}^+ \rightarrow \text{FO} + \text{SN}^+$	IV-SDDCS	-0,6
		• $\text{FSO}_2\text{NCO}^{2+} \rightarrow \text{F} + \text{SO}_2\text{NCO}^{2+}$		
		$\text{SO}_2\text{NCO}^{2+} \rightarrow \text{SNCO}^{2+} + \text{O}_2$		
		$\text{SNCO}^{2+} \rightarrow \text{CO}^+ + \text{SN}^+$	IV- DCS	-1,0
-0,7	<b>CO<sup>+</sup>/S<sup>+</sup></b>	• $\text{FSO}_2\text{NCO}^{2+} \rightarrow \text{FSO}_2^+ + \text{NCO}^+$	IV- SDC	-0,6
		$\text{FSO}_2^+ \rightarrow \text{FO}_2 + \text{S}^+$		
		$\text{NCO}^+ \rightarrow \text{N} + \text{CO}^+$		
-0,8	<b>NC<sup>+</sup>/S<sup>+</sup></b>		IV- SDC	-0,6
		• $\text{FSO}_2\text{NCO}^{2+} \rightarrow \text{FSO}_2^+ + \text{NCO}^+$		
		$\text{NCO}^+ \rightarrow \text{O} + \text{NC}^+$		
		$\text{FSO}_2^+ \rightarrow \text{FO}_2 + \text{S}^+$		
		• $\text{FSO}_2\text{NCO}^{2+} \rightarrow \text{FSO}_2^+ + \text{NCO}^+$	IV- SDC	-1,0
		$\text{FSO}_2^+ \rightarrow \text{FO}_2 + \text{S}^+$		
		$\text{NCO}^+ \rightarrow \text{O} + \text{NC}^+$		
-0,5	<b>F<sup>+</sup>/S<sup>+</sup></b>	• $\text{FSO}_2\text{NCO}^{2+} \rightarrow \text{FSO}_2^{2+} + \text{NCO}$	IV-SDDCS	-0,5

		$\text{FSO}_2^{2+} \rightarrow \mathbf{F}^+ + \text{SO}_2^+$		
		$\text{SO}_2^+ \rightarrow \text{O}_2 + \mathbf{S}^+$		
-0,9	$\mathbf{O}^+/\mathbf{FS}^+$	• $\text{FSO}_2\text{NCO}^{2+} \rightarrow \mathbf{FS}^+ + \mathbf{O}^+ + \text{F.N.}$	Concertado	-1,0
		• $\text{FSO}_2\text{NCO}^{2+} \rightarrow \text{FSO}_2^{2+} + \text{ONCO}$	III- DCS	-1,0
		$\text{FSO}_2^{2+} \rightarrow \mathbf{FS}^+ + \mathbf{O}^+$		
		• $\text{FSO}_2\text{NCO}^{2+} \rightarrow \text{FSO}_2^{2+} + \text{NCO}$	IV- DCS	-1,0
		$\text{FSO}_2^{2+} \rightarrow \text{FSO}_2^{2+} + \text{O}$		
		$\text{FSO}_2^{2+} \rightarrow \mathbf{O}^+ + \mathbf{FS}^+$		
		• $\text{FSO}_2\text{NCO}^{2+} \rightarrow \text{FSO}_2\text{N}^{2+} + \text{CO}$	IV- DCS	-1,0
		$\text{FSO}_2\text{N}^{2+} \rightarrow \text{FSO}_2^{2+} + \text{NO}$		
		$\text{FSO}_2^{2+} \rightarrow \mathbf{O}^+ + \mathbf{FS}^+$		
		• $\text{FSO}_2\text{NCO}^{2+} \rightarrow \text{FSO}_2^+ + \text{NCO}^+$	IV- SDC	-1,0
		$\text{NCO}^+ \rightarrow \text{NC} + \mathbf{O}^+$		
		$\text{FSO}_2^+ \rightarrow \mathbf{FS}^+ + \text{O}_2$		
-1,0	$\mathbf{O}^+/\mathbf{SO}^+$	• $\text{FSO}_2\text{NCO}^{2+} \rightarrow \mathbf{SO}^+ + \mathbf{O}^+ + \text{F.N.}$	Concertado	-1,0
		• $\text{FSO}_2\text{NCO}^{2+} \rightarrow \text{F} + \text{SO}_2\text{NCO}^{2+}$	IV- DCS	-1,0
		$\text{SO}_2\text{NCO}^{2+} \rightarrow \text{NCO} + \text{SO}_2^{2+}$		
		$\text{SO}_2^{2+} \rightarrow \mathbf{O}^+ + \mathbf{SO}^+$		
		• $\text{FSO}_2\text{NCO}^{2+} \rightarrow \text{FSO}^+ + \text{ONCO}^+$	IV- SDC	-1,0
		$\text{FSO}^+ \rightarrow \text{F} + \mathbf{SO}^+$		
		$\text{ONCO}^+ \rightarrow \mathbf{O}^+ + \text{NCO}$		
		• $\text{FSO}_2\text{NCO}^{2+} \rightarrow \text{F} + \text{SO}_2^{2+} + \text{NCO}$	III- DCS	-1,0
-0,7	$\mathbf{O}^+/\mathbf{SN}^+$	$\text{SO}_2^{2+} \rightarrow \mathbf{SO}^+ + \mathbf{O}^+$		
		• $\text{FSO}_2\text{NCO}^{2+} \rightarrow \text{CO} + \text{FSO}_2\text{N}^{2+}$	IV-SDDCS	-0,6
		$\text{FSO}_2\text{N}^{2+} \rightarrow \text{FSO}^+ + \mathbf{O}^+$		
-1,0	$\mathbf{O}^+/\mathbf{NCO}^+$	$\text{FSO}^+ \rightarrow \mathbf{SN}^+ + \text{FO}$		
		• $\text{FSO}_2\text{NCO}^{2+} \rightarrow \text{FSO} + \text{ONCO}^{2+}$	III- DCS	-1,0
-0,4	$\mathbf{O}^+/\mathbf{S}^+$	$\text{ONCO}^{2+} \rightarrow \mathbf{O}^+ + \mathbf{NCO}^+$		
		• $\text{FSO}_2\text{NCO}^{2+} \rightarrow \mathbf{S}^+ + \mathbf{O}^+ + \text{F.N.}$	Concertado	-1,0
		• $\text{FSO}_2\text{NCO}^{2+} \rightarrow \text{FSO}_2^{2+} + \text{NCO}$	IV-SDDCS	-0,5
		$\text{FSO}_2^{2+} \rightarrow \text{FSO}^+ + \mathbf{O}^+$		

		$\text{FSO}^+ \rightarrow \text{S}^+ + \text{FO}$		
		• $\text{FSO}_2\text{NCO}^{2+} \rightarrow \text{SO}_2\text{NCO}^{2+} + \text{F}$	IV-SDDCS	-0,3
		$\text{SO}_2\text{NCO}^{2+} \rightarrow \text{SONCO}^+ + \text{O}^+$		
		$\text{SONCO}^+ \rightarrow \text{S}^+ + \text{ONCO}$		
-0,7	$\text{O}^+/\text{CO}^+$	• $\text{FSO}_2\text{NCO}^{2+} \rightarrow \text{FSO}_2^+ + \text{NCO}^+$ $\text{FSO}_2^+ \rightarrow \text{O}^+ + \text{FSO}$ $\text{NCO}^+ \rightarrow \text{N} + \text{CO}^+$	IV- SDC	-0,8
-0,7	$\text{O}^+/\text{NC}^+$	• $\text{FSO}_2\text{NCO}^{2+} \rightarrow \text{FSONCO}^{2+} + \text{O}$ $\text{FSONCO}^{2+} \rightarrow \text{NCO}^{2+} + \text{FSO}$ $\text{NCO}^{2+} \rightarrow \text{NC}^+ + \text{O}^+$	IV- DCS	-1,0
-1,1	$\text{O}^+/\text{F}^+$	• $\text{FSO}_2\text{NCO}^{2+} \rightarrow \text{F}^+ + \text{O}^+ + \text{F.N.}$	Concertado	-1,0
		• $\text{FSO}_2\text{NCO}^{2+} \rightarrow \text{SO}^+ + \text{N}^+ + \text{F.N.}$	Concertado	-1,0
		• $\text{FSO}_2\text{NCO}^{2+} \rightarrow \text{FO} + \text{SONCO}^{2+}$ $\text{SONCO}^{2+} \rightarrow \text{CO} + \text{SON}^{2+}$	IV- DCS	-1,0
-1,5	$\text{N}^+/\text{SO}^+$	$\text{SON}^{2+} \rightarrow \text{SO}^+ + \text{N}^+$ • $\text{FSO}_2\text{NCO}^{2+} \rightarrow \text{FSO}_2^+ + \text{NCO}^+$ $\text{FSO}_2^+ \rightarrow \text{FO} + \text{SO}^+$ $\text{NCO}^+ \rightarrow \text{CO} + \text{N}^+$	IV- SDC	-1,7
-0,7	$\text{N}^+/\text{S}^+$	• $\text{FSO}_2\text{NCO}^{2+} \rightarrow \text{FSO}_2^+ + \text{NCO}^+$ $\text{NCO}^+ \rightarrow \text{CO} + \text{N}^+$ $\text{FSO}_2^+ \rightarrow \text{FO}_2 + \text{S}^+$	IV- SDC	-0,6
-1,2	$\text{N}^+/\text{CO}^+$	• $\text{FSO}_2\text{NCO}^{2+} \rightarrow \text{N}^+ + \text{CO}^+ + \text{F.N.}$ • $\text{FSO}_2\text{NCO}^{2+} \rightarrow \text{FSO}_2 + \text{NCO}^{2+}$ $\text{NCO}^{2+} \rightarrow \text{N}^+ + \text{CO}^+$	Concertado III- DCS	-1,0 -1,0
-1,2	$\text{N}^+/\text{O}^+$	• $\text{FSO}_2\text{NCO}^{2+} \rightarrow \text{N}^+ + \text{O}^+ + \text{F.N.}$ • $\text{FSO}_2\text{NCO}^{2+} \rightarrow \text{FSO}_2^+ + \text{NCO}^+$ $\text{FSO}_2^+ \rightarrow \text{FSO} + \text{O}^+$ $\text{NCO}^+ \rightarrow \text{CO} + \text{N}^+$	Concertado IV- SDC	-1,0 -0,6
-1,1	$\text{C}^+/\text{S}^+$	• $\text{FSO}_2\text{NCO}^{2+} \rightarrow \text{S}^+ + \text{C}^+ + \text{F.N.}$	Concertado	-1,0
-2,7	$\text{C}^+/\text{O}^+$	• $\text{FSO}_2\text{NCO}^{2+} \rightarrow \text{FSO}_2 + \text{NCO}^{2+}$ $\text{NCO}^{2+} \rightarrow \text{NC}^+ + \text{O}^+$	IV-SDDCS	-2,2

<sup>a</sup> Pendiente experimental

F.N.: Fragmentos neutros

III: Ruptura en tres cuerpos

IV: Ruptura en cuatro cuerpos

SD: Decaimiento secundario

DCS: Separación de Cargas Diferida

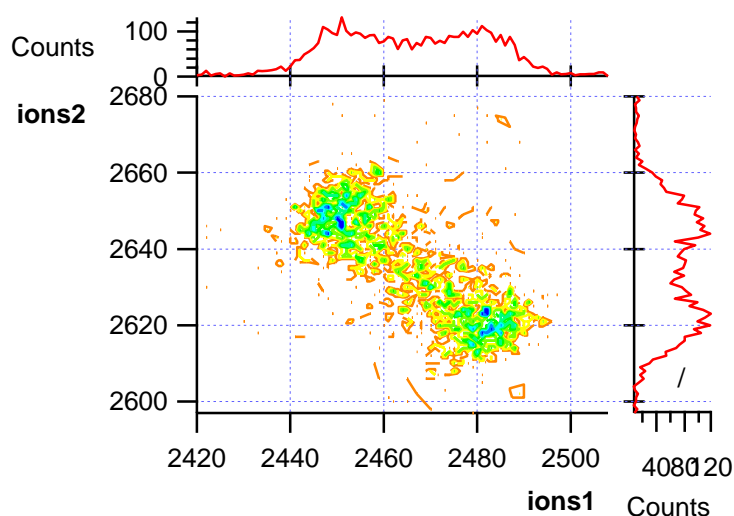
SDC: Decaimiento Secundario en Competencia

SDDCS: Decaimiento Secundario luego de la separación de Cargas Diferida

**Coincidencia entre los iones  $\text{NCO}^+$  y  $\text{SO}^+$** 

Todos los mecanismos mostrados en la Tabla 4.6 dan una buena explicación a la pendiente experimental obtenida para la coincidencia entre  $\text{NCO}^+$  y  $\text{SO}^+$ , que puede observarse en la Figura 4.13. Los mecanismos planteados inician con la ruptura de alguno de los enlaces del grupo  $\text{FSO}_2$ . Posteriormente, en la segunda o tercera etapa se produce la ruptura del enlace S–N para formar las dos especies observadas en la isla de coincidencia. Este es uno de los mecanismos más básicos que se presentan para este compuesto debido a que los iones formados involucran la ruptura del menor número de enlaces.

Eland y colaboradores<sup>20</sup> demostraron que la eyección de un átomo neutral de flúor es usualmente el primer paso de un mecanismo de disociación de cargas diferida de un compuesto doblemente cargado conteniendo flúor. Los iones más pesados  $\text{NCO}^+$  y  $\text{SO}^+$  detectados en coincidencia, deben surgir por tanto de un mecanismo de separación de cargas diferida.



**Figura 4.13.** Gráfico de contorno de la coincidencia entre los iones  $\text{NCO}^+$  y  $\text{SO}^+$ , extraído del espectro PEPIPICO medido a 689,5 eV.

#### Coincidencia entre los iones $\text{S}^+$ y $\text{NCO}^+$

La pendiente experimental para esta coincidencia es de -1,5 en promedio. No se encontraron mecanismos de fragmentación que coincidan exactamente con este valor de pendiente, se presentan 3 posibles rutas con pendientes cercanas al valor experimental. Dos de los caminos propuestos consisten en una separación de cargas diferida de cuatro cuerpos, se plantea la salida inicial de los átomos F y O unidos al grupo  $\text{SO}_2$ , la etapa final en ambos casos involucra la ruptura del enlace S-N del fragmento  $\text{SNCO}^{2+}$ . Se plantea también un tercer mecanismo basado en un decaimiento secundario luego de la separación de cargas diferida de cuatro cuerpos, inicialmente se presenta la salida del átomo de flúor en la molécula para obtener el fragmento  $\text{SO}_2\text{NCO}^{2+}$ , posteriormente este ión se fragmenta para producir el ión  $\text{NCO}^+$  y la etapa final involucra la separación de los dos átomos de oxígeno unidos al grupo  $\text{SO}_2$  para formar el catión  $\text{S}^+$ .

#### Coincidencia entre los iones $\text{CO}^+$ y $\text{SO}^+$

La pendiente de esta fragmentación no presenta marcadas variaciones en el rango de energías estudiadas, indicando que el proceso que origina estos iones es el mismo en el rango de energías aquí estudiado. Se muestran dos mecanismos

diferentes aptos para explicar la pendiente de la isla de coincidencia experimental, las rutas de fragmentación planteadas ocurren mediante decaimientos secundarios en competencia de cuatro cuerpos.

### **Coincidencia entre los iones CO<sup>+</sup> y SN<sup>+</sup>**

Esta coincidencia tampoco evidencia fragmentación específica de sitio en las diferentes energías estudiadas. Se pueden plantear dos rutas de fragmentación de decaimiento secundario luego de la separación de cargas diferida con pendiente - 0,6, este valor de pendiente es próximo al obtenido experimentalmente. También se puede proponer un mecanismo de separación de cargas diferida con pendiente - 1. Ambos mecanismos difieren significativamente, en el decaimiento secundario luego de la separación de cargas diferida se obtiene un catión en cada etapa de la fragmentación, mientras que para la separación de cargas diferida los cationes en coincidencia se obtienen en el último paso de la fragmentación.

### **Coincidencia entre los iones CO<sup>+</sup> y S<sup>+</sup>**

Un decaimiento secundario en competencia es el mecanismo que da mejor explicación a la pendiente de la isla de coincidencia para los iones CO<sup>+</sup> y S<sup>+</sup>. Para obtener dichos iones, primero se debe romper el enlace S–N del catión doblemente cargado FSO<sub>2</sub>NCO<sup>2+</sup> formando las especies FSO<sub>2</sub><sup>+</sup> y NCO<sup>+</sup>, posteriormente cada especie se fragmenta para formar los dos iones en coincidencia observados en el espectro PEPICO.

### **Coincidencia entre los iones NC<sup>+</sup> y S<sup>+</sup>**

Dos mecanismos son aptos para interpretar esta coincidencia, ambos suceden mediante un decaimiento secundario en competencia de cuatro cuerpos. Los dos mecanismos son esencialmente iguales, en la primera etapa se forman los iones FSO<sub>2</sub><sup>+</sup> y NCO<sup>+</sup>, involucrando la ruptura del enlace S–N, posteriormente se



fragmenta cada una de estas especies para formar los iones NC<sup>+</sup> y S<sup>+</sup> más fragmentos neutros como se muestra en la Tabla 4.6.

### **Coincidencia entre los iones F<sup>+</sup> y S<sup>+</sup>**

Las pendientes experimentales para esta coincidencia están comprendidas en un rango de valores entre -0,4 y -0,7, diferencia que puede deberse en parte al error relativo en la pendiente obtenida a partir de los datos experimentales. Se plantea que el mecanismo más probable para interpretar esta coincidencia es mediante un decaimiento secundario luego de la separación de cargas diferida. De manera similar a los casos anteriores la fragmentación inicia mediante la ruptura del enlace S–N, se expulsa la especie neutra NCO, mientras que el fragmento FSO<sub>2</sub><sup>2+</sup> queda doblemente cargado. Posteriormente la especie FSO<sub>2</sub><sup>2+</sup> es fragmentada liberando el ión F<sup>+</sup> y finalmente se fragmenta de nuevo para formar el ión S<sup>+</sup> y liberar O<sub>2</sub> (o dos átomos de oxígeno) sin carga.

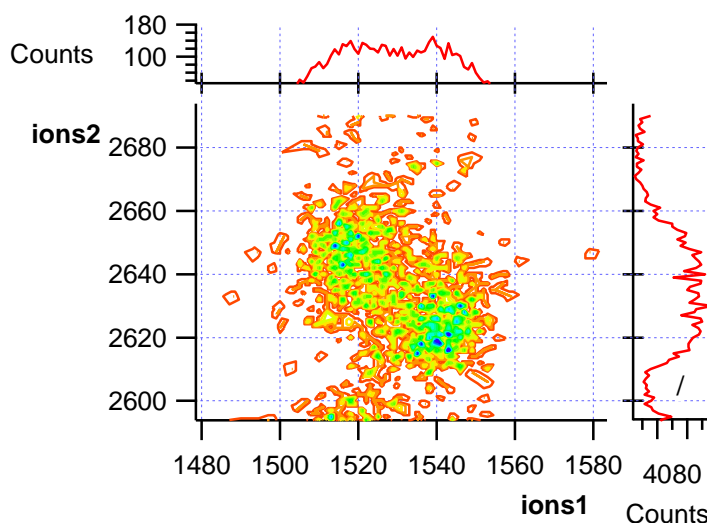
### **Coincidencia entre los iones O<sup>+</sup> y FS<sup>+</sup>**

Se encontraron varias rutas de fragmentación para explicar esta isla de coincidencia. Se plantearon 3 posibles mecanismos de separación de cargas diferida, un mecanismo concertado y un decaimiento secundario en competencia de cuatro cuerpos. No es posible seleccionar en este caso un mecanismo único debido a que los valores de pendiente son equivalentes entre sí.

### **Coincidencia entre los iones O<sup>+</sup> y SO<sup>+</sup>**

Para esta coincidencia, presentada en la Figura 4.14, no se puede proponer un camino de fragmentación único, surge la duda sobre la procedencia del ión O<sup>+</sup>, este ión se puede formar como fragmento del grupo SO<sub>2</sub> o del NCO. Con el interés de averiguar la procedencia del ión O<sup>+</sup> se estudiaron diferentes mecanismos, para dichos casos la pendiente calculada fue de -1, dentro de los casos estudiados no se

encontró ninguna ruta de fragmentación en donde el ión  $\text{O}^+$  pudiera provenir del grupo  $\text{NCO}$  y que diera una pendiente cercana a la experimental.



**Figura 4.14.** Gráfico de contorno de la coincidencia entre los iones  $\text{O}^+$  y  $\text{SO}^+$ , extraído del espectro PEPIICO medido a 689,5 eV.

#### Coincidencia entre los iones $\text{O}^+$ y $\text{SN}^+$

El mecanismo que dio mejor relación entre la pendiente experimental y la calculada usando los modelos propuestos por Eland<sup>14</sup> es un decaimiento secundario luego de la separación de cargas diferida. En este mecanismo de fragmentación el grupo  $\text{CO}$  se elimina en una primera etapa, luego el fragmento resultante  $\text{FSO}_2\text{N}^{2+}$  es fragmentado para liberar el ión  $\text{O}^+$ , finalmente el ión  $\text{FSO}_2\text{N}^+$  se fragmenta para formar el segundo ión en coincidencia  $\text{SN}^+$ . Debido a que los mecanismos más abundantes son debidos a procesos posteriores a la ruptura del enlace  $\text{S-N}$ , se espera que esta coincidencia no sea una de las más abundantes.

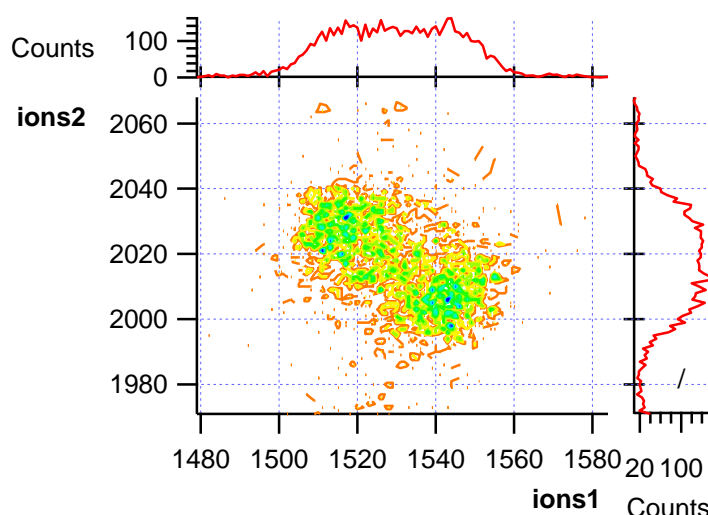
#### Coincidencia entre los iones $\text{O}^+$ y $\text{NCO}^+$

La ruta de fragmentación más probable se da mediante una separación de cargas diferida de tres cuerpos, mediante el cual la molécula se fragmenta

liberando  $\text{FSO}$ , y en una segunda etapa se forma el catión  $\text{ONCO}^{2+}$  que a su vez se fragmenta para producir los iones en coincidencia  $\text{O}^+$  y  $\text{NCO}^+$ .

### Coincidencia entre los iones $\text{O}^+$ y $\text{CO}^+$

El mecanismo de fragmentación que explica mejor esta isla de coincidencia presentada en la Figura 4.15 se da mediante un decaimiento secundario en competencia de cuatro cuerpos, el mecanismo inicia con la ruptura del enlace S–N formado las especies  $\text{FSO}_2^+$  y  $\text{NCO}^+$ , luego, el ión  $\text{O}^+$  se forma por la fragmentación del ión  $\text{FSO}_2^+$  y el ión  $\text{CO}^+$  proviene lógicamente de la fragmentación del grupo  $\text{NCO}^+$ . Se da una buena correlación entre el valor de pendiente experimental y teórico.



**Figura 4.15.** Gráfico de contorno de la coincidencia entre los iones  $\text{O}^+$  y  $\text{CO}^+$ , extraído del espectro PEPIPICO medido a 689,5 eV.

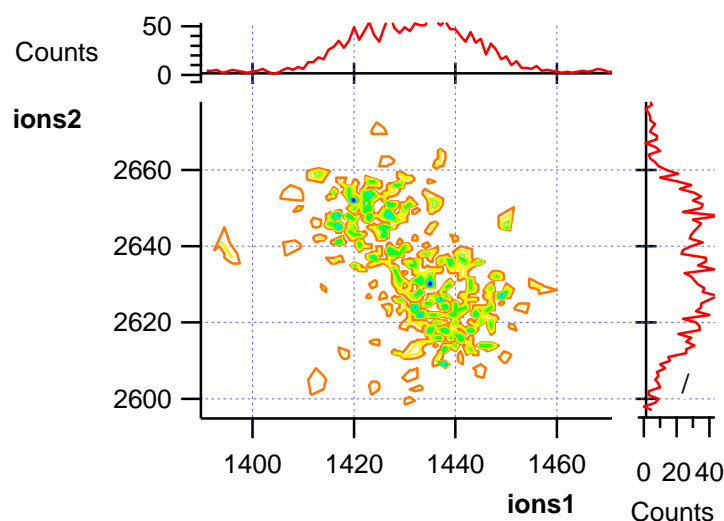
### Coincidencia entre los iones $\text{O}^+$ y $\text{NC}^+$

Se evidenció que los dos iones  $\text{O}^+$  y  $\text{NC}^+$  provienen del grupo  $\text{NCO}$ . Una separación de cargas diferida fue el mecanismo más próximo para interpretar esta coincidencia. El mecanismo inicia con la salida de un oxígeno sin carga desde la especie doblemente cargada  $\text{FSO}_2\text{NCO}^{2+}$ , luego se forma el ión  $\text{NCO}^{2+}$  liberando

fragmentos neutros y finalmente el ión resultante se fragmenta para formar los iones  $\text{NC}^+$  y  $\text{O}^+$ .

### Coincidencia entre los iones $\text{N}^+$ y $\text{SO}^+$

Para esta coincidencia se presentan varias opciones de fragmentación, no se puede indicar un camino único de fragmentación. En la Figura 4.16. se presenta la isla para la coincidencia entre estos dos iones.



**Figura 4.16.** Gráfico de contorno de la coincidencia entre los iones  $\text{N}^+$  y  $\text{SO}^+$ , extraído del espectro PEPIICO medido a 689,5 eV.

### Coincidencia entre los iones $\text{N}^+$ y $\text{CO}^+$

Esta coincidencia puede ser explicada mediante dos mecanismos diferentes, un mecanismo concertado y una separación de cargas diferida. Debido a los altos valores de energía utilizados es posible que la fragmentación se produzca por varias vías en simultáneo como se explicó anteriormente, por lo cual no se deduce una asignación única.

### **Coincidencias entre iones atómicos**

Este tipo de coincidencias refleja la presencia de los procesos de atomización provenientes de la disociación de la especie FSO<sub>2</sub>NCO. La asignación única de estos mecanismos se torna demasiado complicada ya que se podrían presentar caminos muy diversos y simultáneos con productos finales iguales.

La coincidencia entre los iones O<sup>+</sup> y S<sup>+</sup> tiene la mayor abundancia relativa a todas las energías aplicadas, a 183,2 eV tiene una abundancia de 23 % y a 730,0 eV tiene una abundancia de 19,7 %, siendo superada en intensidad por la coincidencia entre C<sup>+</sup> y O<sup>+</sup> a 600 eV y a 730 eV, como se puede ver en la Tabla 4.6. Otras coincidencias atómicas observadas en los espectros fueron C<sup>+</sup>/S<sup>+</sup>, N<sup>+</sup>/O<sup>+</sup>, N<sup>+</sup>/S<sup>+</sup> y O<sup>+</sup>/F<sup>+</sup>. Sólo se discutirá el mecanismo de fragmentación para las dos coincidencias atómicas más intensas, O<sup>+</sup>/S<sup>+</sup> y C<sup>+</sup>/O<sup>+</sup>.

#### **Coincidencia entre los iones O<sup>+</sup> y S<sup>+</sup>**

Siendo la fragmentación más abundante se torna interesante la interpretación de esta fragmentación. La pendiente de esta isla de coincidencia se mantiene casi constante durante todas las energías aplicadas, entre -0,3 y 0,4. Es evidente que esta fragmentación sucede mediante un mecanismo específico, el mecanismo encontrado mediante sucesivos ensayos fue un decaimiento secundario luego de la separación de cargas diferida. Este mecanismo indica que la primera ruptura en este camino de fragmentación se dio entre el enlace F–S, generando el catión SO<sub>2</sub>NCO<sup>2+</sup>, posteriormente este catión es fragmentado perdiendo un oxígeno del grupo SO<sub>2</sub>, el ion formado finalmente se fragmenta para producir el ión S<sup>+</sup> y fragmentos neutros.

#### **Coincidencia entre los iones C<sup>+</sup> y O<sup>+</sup>**

Para la coincidencia entre C<sup>+</sup> y O<sup>+</sup> el mecanismo de fragmentación que da mejor interpretación a los resultados experimentales sucede por un decaimiento secundario luego de la separación de cargas diferida. El proceso involucra dos etapas, en la primera se da la ruptura del enlace S–N formando de los fragmentos FSO<sub>2</sub> y NCO<sup>2+</sup>, luego el catión doblemente cargado NCO<sup>2+</sup> se rompe para formar los

iones  $\text{C}^+$  y  $\text{O}^+$ . La pendiente calculada para este mecanismo presenta muy buena correlación con la isla de coincidencia obtenida experimentalmente.

#### 4. 5. Referencias bibliográficas

1. MacNeill, C. M.; Dai, J.; Day, C. S.; Lazar, S. P.; Howell, S. J.; Nofle, R. E. Synthesis, structure, and electrochemistry of N-(3-thenoyl)fluorosulfonimide and bis(2-thenoic)imide. Preparation of polymers containing the fluorosulfonimide group. *Synthetic Metals*. **2009**, 159 (15-16), 1628-1635.
2. Hoerlein, G.; Mildenerger, H.; Kroeniger, A.; Haertel, K. Fungicidal 2-(carbomethoxyamino) -1- (sulfonylcarbamoyl)benzimidazoles. Ger. Offen. DE 2126838 A 19721214, 1992.
3. Clauss, v. K. Reaction of chlorosulfonyl isocyanate with olefins. *Justus Liebigs Annalen der Chemie*. **1969**, 722, 110-121.
4. Lattrell, R. Cycloaddition reactions with  $\alpha,\beta$ -dihetero-substituted olefins. I. Reactions with sulfonyl isocyanates. *Justus Liebigs Annalen der Chemie*. **1969**, 722, 132-141.
5. Robles, N. L.; Flores Antognini, A.; Romano, R. M. Formation of XNCO species ( $\text{X} = \text{F}, \text{Cl}$ ) through matrix-isolation photochemistry of  $\text{XSO}_2\text{NCO}$  molecules. *J. Photochem. Photobiol. A Chem.* **2011**, 223, 194-201.
6. Álvarez, R. M. S.; Cutin, E. H.; Mack, H.-G.; Della Védova, C. O. Vibrational and conformational study of  $\text{FSO}_2\text{NCO}$ : FT-IR, Pre-Resonance Raman effect, force field and theoretical calculations. *J. Mol. Struct.* **1994**, 323, 29-38.
7. R.M. Romano, C.O. Della Védova, A. J. Downs, Matrix photochemistry of the chlorocarbonyl sulfenyl compounds  $\text{ClC}(\text{O})\text{SY}$ , with  $\text{Y} = \text{Cl}$  or  $\text{CH}_3$ , *J. Phys. Chem. A*. **2004**, 108, 7179-7187.
8. R. M. Romano, C. O. Della Védova, A. J. Downs, Methanesulfenyl fluoride,  $\text{CH}_3\text{SF}$ , a missing link in the family of sulfenyl halides: Formation and

- characterization through the matrix photochemistry of methyl thiofluoroformate, FC(O)SCH<sub>3</sub>, *Chem. – Eur. J.* **2007**, 13, 8185-8192.
9. Della Védova, C. O.; Cutin, E. H.; Mack, H.-G.; Oberhammer, H. Conformation and gas-phase structure of fluorosulfonyl isocyanate, FSO<sub>2</sub>NCO. *J. Mol. Struct.* **1996**, 380, 167-170.
  10. Roesky, H. W.; Hoff, A. Darstellung und untersuchung von fluorsulfurylverbindungen. *Chem Ber.* **1968**, 101, 162-173.
  11. Moreno Betancourt, A.; Flores Antognini, A.; Erben, M. F.; Cavasso-Filho, R.; Tong, S.; Ge, M.; Della Védova, C. O.; Romano, R. M. Electronic properties of fluorosulfonyl isocyanate, FSO<sub>2</sub>NCO: A photoelectron spectroscopy and synchrotron photoionization study. *J. Phys. Chem. A* **2013**, 117, 9179-9188.
  12. Svensson, S.; Naves de Brito, A.; Keane, M. P.; Correia, N.; Karlsson, L. Observation of an energy shift in the S 2p<sub>2/3</sub>–S 2p<sub>1/2</sub> spin-orbit splitting between x-ray photoelectron and Auger-electron spectra for the H<sub>2</sub>S molecule. *Phys. Rev. A* **1991**, 43, 11, 6441-6443.
  13. Cooper, G.; Zarate, E. B.; Jones, R. K.; Brian, C. E. Absolute oscillator strengths for photoabsorption, photoionization and ionic photofragmentation of sulphur dioxide. II. The S 2p and 2s inner shells. *Chem. Phys.* **1991**, 150, 251–261.
  14. Sze, K. H.; Brion, C. E.; Tronc, M.; Bodeur, S.; Hitchcock, A. P. Inner and valence shell electronic excitation of dymethyl sulfoxide by electron energy loss and photoabsorption spectroscopies. *Chem. Phys.* **1988**, 121, 279–297.
  15. Lessard, R.; Cuny, J.; Cooper, G.; Hitchcock, A. P. Inner-shell excitation of gas phase carbonates and α,γ–dicarbonyl compounds. *Chem. Phys.* **2007**, 331, 289–303.
  16. Geronés, M.; Erben, M. F.; Romano, R. M.; Cavasso Filho, R. L.; Della Védova, C. O. Dissociative photoionization of methyl thiochloroformate, ClC(O)SCH<sub>3</sub>, following sulfur 2p, chlorine 2p, carbon 1s and oxygen 1s excitations. *J. Phys. Chem. A* **2012**, 116, 7498–7507.
  17. Ibuki, T.; Okada, K.; Saito, K.; Gejo, T. Molecular size effect on the site-specific fragmentation of N and O K shell excited CH<sub>3</sub>OCOCN and

- CH<sub>3</sub>OCOCH<sub>2</sub>CN molecules. *J. Electron Spectrosc. Relat. Phenom.* **2000**, 107, 39-47.
18. Eland, J. H. D. The dynamics of three-body dissociations of dications studied by the triple coincidence technique PEPIICO. *Mol. Phys.* **1987**, 61, 725-745.
19. Simon, M.; Lebrun, T.; Martins, R.; B. de Souza, G. G. B.; Nenner, I.; Lavollee, M.; Morin, R. Multicoincidence mass spectrometry applied to hexamethyldisilane excited around the Si 2p edge *J. Phys. Chem.* **1993**, 97, 5228-5237.
20. Eland, J. H. D.; Coles, L. A.; Bountra, H. Charge Separation Mass Spectrometry 1. Doubly-Ionized Perfluoro Compounds. *Int. J. Mass Spectrom. Ion Process.* **1989**, 89, 265-285.



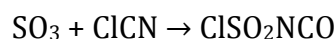
## Capítulo

## 5

---

ISOCIANATO DE CLOROSULFONILO,  $\text{ClSO}_2\text{NCO}$ **5. 1. Introducción**

El isocianato de clorosulfonilo, también conocido en la literatura como cloruro de sulfamoil N-carbonilo o NCSA, es un compuesto de muy alta reactividad, útil en diversas reacciones de síntesis, como por ejemplo en reacciones de sustitución electrofílica aromática, reacciones con epóxidos, arizinas, sulfóxidos, compuestos nitroso, azinas, reacciones de adición, entre otras.<sup>1</sup> Es un compuesto comercialmente disponible y puede ser preparado en el laboratorio mediante la reacción de trióxido de azufre con cloruro de cianógeno a 130°C. La primera síntesis reportada de este compuesto fue llevada a cabo por Graf,<sup>2</sup> mediante la siguiente reacción:



El  $\text{ClSO}_2\text{NCO}$  es térmicamente estable hasta 300°C. Debido a su alta reactividad, la elección de solventes inertes para reacción es limitada. Algunos solventes adecuados incluyen hidrocarburos alifáticos saturados, benceno, diclorometano, cloroformo, tetracloruro de carbono, clorobenceno, éter etílico, éter isopropílico y acetonitrilo.<sup>1</sup>

El isocianato de clorosulfonilo es un líquido transparente, que condensa a -43°C y cuyo punto de ebullición es 107-108°C a 760 mm de Hg. Este compuesto fuma lentamente cuando es expuesto a aire húmedo y reacciona violentamente al contacto con agua formando ácido sulfámico, cloruro de hidrógeno y dióxido de carbono.<sup>3, 4</sup>

En el año 1962, Onodera<sup>5</sup> realizó el primer estudio del espectro infrarrojo del isocianato de clorosulfonilo. Posteriormente Kanesaka y Kawai<sup>6</sup> publicaron un nuevo reporte sobre este espectro, además de publicar el espectro Raman.

En 1995, Álvarez, Cutin y Della Védova realizaron una nueva y más completa asignación de los espectros infrarrojo y Raman, además de reportar su espectro IR en fase gaseosa. El número de modos fundamentales observados en el espectro vibracional apunta a la existencia de un solo confórmero en la fase gaseosa con simetría  $C_1$ . En el espectro Raman del líquido se encontraron varias bandas despolarizadas, lo cual sugiere la existencia de al menos algún elemento de simetría. Este aspecto que fue relacionado con una pequeña barrera rotacional y la rápida interconversión entre dos isómeros ópticos, mientras que una explicación alternativa para las bandas despolarizadas es un cambio en la simetría de la molécula entre las fases líquida y gaseosa, con simetrías  $C_1$  y  $C_s$ , respectivamente.<sup>7</sup> La asignación más reciente del espectro vibracional y el estudio conformacional, incluyendo la utilización de cálculos teóricos, se llevó a cabo en 1996, concluyendo que el  $\text{ClSO}_2\text{NCO}$  presenta un solo confórmero con simetría *gauche*.<sup>8</sup>

Los datos obtenidos con la técnica de difracción de electrones en fase gaseosa pudieron ser explicados de dos formas diferentes. En el primer caso los datos se ajustaron con una mezcla de dos estructuras teniendo ángulos de torsión  $\text{Cl-S-N=C}$  de  $109(4)$  y  $70(10)^\circ$  ( $0^\circ$  corresponde a una forma en donde el enlace  $\text{S-Cl}$  se encuentra *anti* con respecto a la cadena  $\text{N=C=O}$ ), siendo la primera forma la más abundante (69 % (7)). En el segundo caso, los datos fueron ajustados con una única forma, con un ángulo de torsión  $\text{Cl-S-N=C}$  de  $86^\circ$  (3) y una gran amplitud de rotación alrededor del enlace  $\text{S-N}$ .<sup>9</sup>

Estudios teóricos realizados para determinar los parámetros geométricos y los números de ondas vibracionales armónicos demostraron que existe un solo mínimo de energía, de conformación *gauche*.<sup>10</sup>

El espectro fotoelectrónico de este compuesto ha sido estudiado por el grupo del Prof. MaoFa Ge.<sup>11</sup> Los resultados arrojaron los valores para los primeros potenciales de ionización. Para el caso del HOMO se obtuvo un valor de 12,02 eV,

asignado a un par de electrones libre sobre el átomo de cloro, con una contribución de un orbital  $\pi$  localizado sobre el grupo NCO. Estos resultados fueron correlacionados con los valores teóricos, utilizando el método OVGF con el conjunto de funciones base 6-311++G(3df). Se obtuvo un valor de 12,09 eV para este orbital, en buena correlación el potencial experimental.

En este capítulo se presentan los estudios de fotoionización, fotoexcitación y fotofragmentación del isocianato de clorosulfonilo empleando técnicas derivadas del uso de radiación sincrotrón. Se discuten los canales fotoevolutivos en la región de valencia así como las propiedades electrónicas en las capas internas de los diferentes átomos presentes en la molécula en el rango de energías de 100 a 1000 eV. Se sugieren las principales rutas de fotofragmentación que experimenta esta especie al ser sometida a radiación ionizante, deducidas a partir del análisis de los espectros obtenidos empleando técnicas de detección en coincidencia.

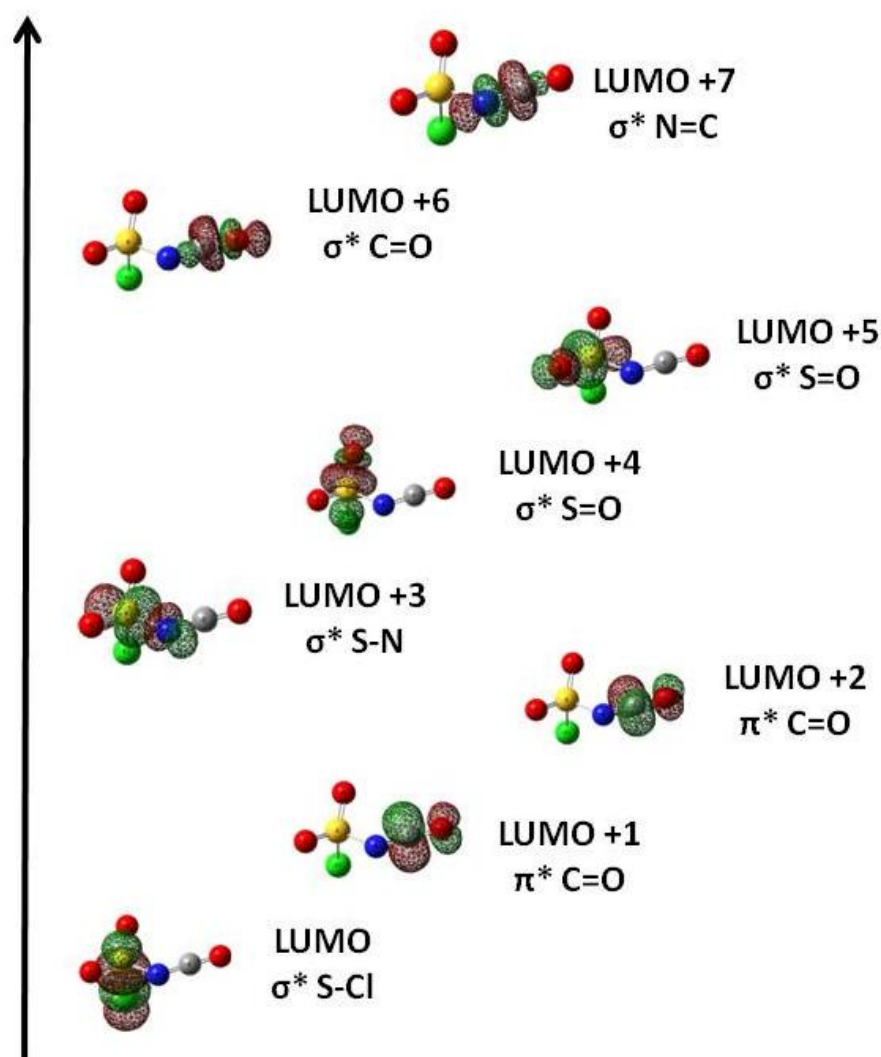
Los estudios realizados en este capítulo fueron llevados a cabo con una muestra de  $\text{ClSO}_2\text{NCO}$  obtenida comercialmente (Aldrich). El compuesto se purificó mediante sucesivas destilaciones trampa a trampa en línea de vacío y la pureza de la fase vapor fue verificada mediante la comparación de espectros IR en fase gaseosa con los datos reportados en la bibliografía.<sup>6</sup>

## 5. 2. Estudios teóricos

Partiendo de la estructura *gauche* obtenida en el estudio conformacional más reciente reportado en la literatura sobre el isocianato de clorosulfonilo,<sup>8</sup> se realizaron cálculos teóricos con el fin de obtener los orbitales moleculares desocupados de menor energía. Estos resultados serán de utilidad para la interpretación de los espectros de rendimiento total de iones, como se verá más adelante.

La Figura 5.1 muestra los ocho orbitales moleculares desocupados de menor energía junto con su asignación tentativa. Estos resultados fueron obtenidos mediante el cálculo NBO con el nivel de aproximación B3LYP/6-

311+G(d) sobre la especie neutra ClSO<sub>2</sub>NCO en su estado electrónico fundamental. Se puede observar que el orbital desocupado de menor energía (LUMO) corresponde a un orbital sigma antienlazante localizado en el enlace azufre cloro ( $\sigma^*$  S-Cl), mientras que los dos siguientes, LUMO+1 y LUMO+2 pueden describirse como orbitales  $\pi$  antienlazantes localizados en el grupo carbonilo ( $\pi^*$  C=O). La asignación del resto de los orbitales desocupados, LUMO+3 a LUMO+7, puede observarse en la Figura 5.1. La descripción aproximada y ordenamiento de los orbitales moleculares desocupados considerados coincide exactamente con la presentada en el Capítulo precedente para el compuesto análogo fluorado, con la única excepción del orden entre los orbitales LUMO y LUMO+1. Mientras que en el FSO<sub>2</sub>NCO el LUMO puede describirse como  $\pi^*$ C=O y el LUMO+1 como  $\sigma^*$ S-X (X = F), en el ClSO<sub>2</sub>NCO este orden se invierte, como puede verse en la Figura 5.1.



**Figura 5.1.** Representación esquemática y descripción aproximada de los ocho orbitales moleculares desocupados de más baja energía para la especie  $\text{ClSO}_2\text{NCO}$  calculado con la aproximación B3LYP/6-311+G(d).

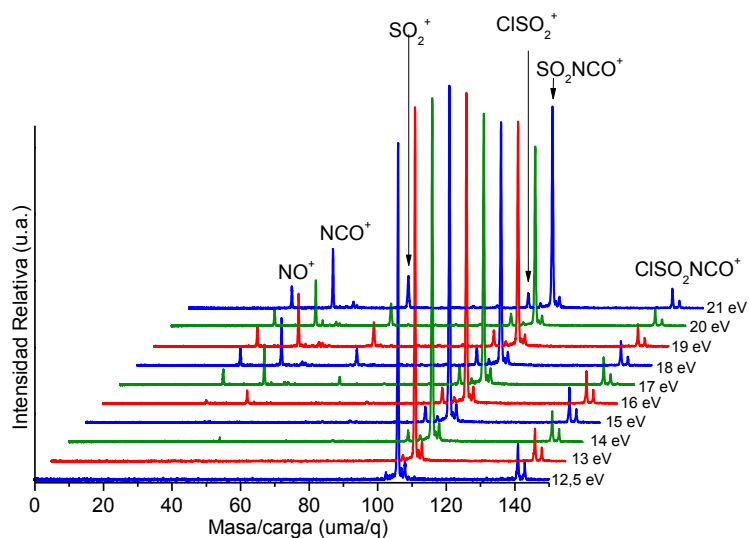
### 5. 3. ESTUDIOS DERIVADOS DE LA UTILIZACIÓN DE RADIACIÓN SINCROTRÓN

#### 5. 3. 1. Región electrónica de valencia

Al irradiar una molécula con fotones de energías correspondientes a la región electrónica de valencia se produce la ionización de la muestra, generando

un ion simplemente cargado a partir de la eyección de un electrón. El ion molecular puede posteriormente sufrir procesos disociativos, generando un ion más pequeño y uno o más fragmentos neutros. En las experiencias que aquí se describen solo son detectados el electrón y el único fragmento iónico producido, ya que la cámara empleada no permite la detección de los fragmentos neutros. Teniendo en cuenta que la presión del haz molecular se mantuvo durante toda la experiencia en un valor inferior a  $2 \times 10^{-6}$  mbar, los resultados obtenidos pueden ser interpretados en términos de procesos unimoleculares. Los espectros PEPICO contienen entonces información de cada uno de los diferentes procesos de fragmentación que sufre la molécula luego de la ionización a una determinada energía. A partir del análisis de los espectros PEPICO tomados a diferentes energías pueden estudiarse los mecanismos de fragmentación como una función de la energía de la radiación incidente.

En la Figura 5.2 se muestran los espectros PEPICO a las energías fotónicas seleccionadas dentro de la región de valencia. La asignación de cada ión y los valores relativos de las áreas de los picos de los espectros medidos en la región de valencia se presentan en la Tabla 5.1 (solo se incluyen en la tabla fragmentos que contribuyen en más del 0,1 %). En los espectros puede observarse claramente los picos correspondientes a los diferentes isotopómeros de la molécula. Los fragmentos conteniendo <sup>35</sup>Cl y <sup>37</sup>Cl presentan una relación de intensidades característica, como puede apreciarse en la Figura 5.2 para el ion molecular. En fragmentos conteniendo un átomo de S, particularmente aquellos con intensidad apreciable como el SO<sub>2</sub>NCO<sup>+</sup>, puede observarse las contribuciones de <sup>32</sup>S y <sup>34</sup>S. En la Tabla 5.1 el porcentaje asignado a cada ion fue calculado mediante la suma de la intensidad de cada uno de los isotopómeros.



**Figura 5.23.** Espectros PEPICO del  $\text{ClSO}_2\text{NCO}$  tomados a energías fotónicas correspondientes a la región electrónica de valencia.

**Tabla 5.1.** Áreas integradas (expresadas en %) para los iones encontrados en los espectros PEPICO obtenidos para diferentes energías en la región de valencia de la molécula  $\text{ClSO}_2\text{NCO}$ .

m/z	ion	Energía Fotónica (eV)									
		12,5	13,0	14,0	15,0	16,0	17,0	18,0	19,0	20,0	21,0
30	$\text{NO}^+$	-	-	-	-	1,8	4,8	6,0	6,6	7,0	6,9
42	$\text{NCO}^+$	-	-	-	-	3,6	9,5	12,8	14,3	13,7	15,7
48	$\text{SO}^+$	-	-	-	-	-	0,9	1,3	1,6	2,5	2,2
49	$\text{ClN}^+$	-	-	-	-	-	0,8	1,0	1,2	1,8	1,1
64	$\text{SO}_2^+$	-	-	-	-	-	2,1	5,0	8,1	9,4	10,7
83	$\text{ClSO}^+$	-	-	-	-	-	-	-	-	2,5	1,2
90	$\text{SO}_2\text{NC}^+$	-	-	-	-	-	-	-	-	2,5	1,3
99	$\text{ClSO}_2^+$	-	-	4,2	7,0	6,5	6,4	6,2	5,9	6,5	5,5
106	$\text{SO}_2\text{NCO}^+$	86,2	89,5	86,9	84,7	79,3	68,4	61,3	56,6	47,5	50,4
141	$\text{ClSO}_2\text{NCO}^+$	13,8	10,5	8,9	8,3	8,6	6,9	6,3	5,8	6,6	5,0

El área relativa de los fragmentos conteniendo Cl y S corresponde a la suma de las señales provenientes de los isotopómeros  $^{35}\text{Cl}$  y  $^{37}\text{Cl}$  y  $^{32}\text{S}$  y  $^{34}\text{S}$ .

Como se mencionó anteriormente, la medida del espectro fotoelectrónico del  $\text{ClSO}_2\text{NCO}$  permitió determinar que el valor del primer potencial de ionización de esta molécula es de 12,02 eV.<sup>11</sup> La menor energía empleada en las medidas que se describen en este Capítulo fue de 12,5 eV, suficiente para lograr la ionización de la molécula. El espectro medido a 12,5 eV presenta solo dos señales, de las cuales la correspondiente al ión  $\text{SO}_2\text{NCO}^+$  es la más abundante (86,2 %), mientras que el ión molecular posee menor intensidad (13,8 %). Este comportamiento sugiere una tendencia de la molécula hacia la ruptura del enlace Cl–S, lo que puede ser relacionado con el hecho de que los últimos orbitales ocupados de esta molécula corresponden a los pares libres ubicados sobre el átomo cloro. Este mecanismo, que se revela como el más importante a todas las energías de excitación correspondientes a la zona de valencia aquí estudiadas, como se aprecia en la Figura 5.2, puede describirse a partir de la ecuación 5.1:

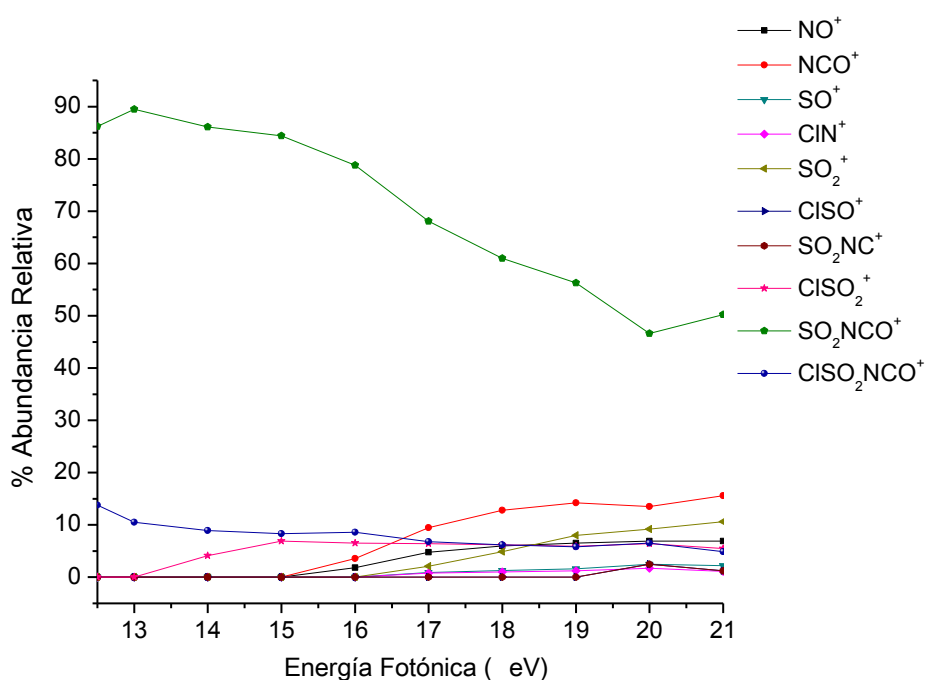


Comparando este resultado con la experiencias descritas en el Capítulo anterior puede apreciarse una importante diferencia en los mecanismos de fotofragmentación de las especies  $\text{XSO}_2\text{NCO}$ , con  $\text{X} = \text{F}, \text{Cl}$ , cuando son excitadas con energías correspondientes a la zona de valencia. Mientras que el mecanismo más probable para el  $\text{ClSO}_2\text{NCO}$  es la ruptura del enlace Cl–S, evidenciado por la abundancia del fragmento  $\text{SO}_2\text{NCO}^+$ , en el caso del análogo fluorado el mecanismo principal está dado por la ruptura del enlace S–N, generando el ion  $\text{FSO}_2^+$ . En el  $\text{ClSO}_2\text{NCO}$  el fragmento  $\text{ClSO}_2^+$  aparece a partir de los 14,0 eV, al igual que para el  $\text{FSO}_2\text{NCO}$ , aunque en este caso la abundancia se mantiene entre el 4 y 7 % para las diferentes energías de excitación utilizadas.

A partir de 16,0 eV se detecta el fragmento  $\text{NCO}^+$ , que se convierte en el segundo ion más abundante cuando la muestra se excita con energía de 21,0 eV, la mayor energía utilizada en esta región. El ion  $\text{SO}_2^+$ , que se hace visible a partir de



17,0 eV, también resulta importante a altas energías. La formación de este fragmento solo puede ser explicada por la ruptura de, al menos, dos enlaces. A medida que aumenta la energía aparecen los fragmentos  $\text{ClN}^+$  y  $\text{NO}^+$ , cuya formación denota procesos de reorganización intramolecular. En la Figura 5.3 puede observarse la variación de la intensidad de los diferentes iones con la energía de excitación.

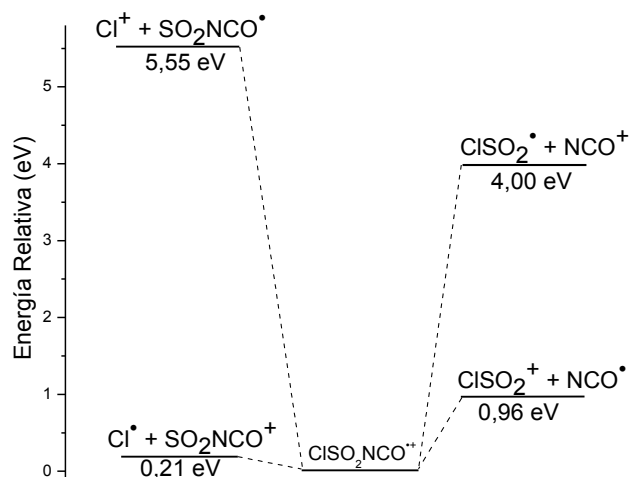


**Figura 5.3.** Intensidad relativa (%) de los iones presentes en los espectros PEPICO como función de la energía fotónica entre 12,5 y 21,0 eV para el  $\text{ClSO}_2\text{NCO}$ .

### Perfil de energías

Para ayudar a dar una mejor explicación de los fragmentos observados en los espectros PEPICO, se elaboró el perfil de energías de posibles procesos de fragmentación, considerando solo aquellos casos en los que se produce la ruptura de un solo enlace, y que además generan un único fragmento neutro. Para ello se

realizaron cálculos computacionales utilizando el método UB3LYP/6-311+G\*. Los resultados se representan en la Figura 5.4.



**Figura 5.4.** Perfil de energías teórico para la especie  $\text{ClSO}_2\text{NCO}$  calculado con la aproximación UB3LYP/6-311+G(d).

El perfil de energías se elabora con la finalidad de evaluar la factibilidad energética de las principales rupturas que permitirían explicar los fragmentos observados en los espectros PEPICO. Los resultados demuestran el favorecimiento energético de la ruptura del enlace Cl–S formando la especie  $\text{SO}_2\text{NCO}^+$ . Este hecho está en concordancia con los resultados de los espectros PEPICO, en donde el ión  $\text{SO}_2\text{NCO}^+$  es el más abundante en todas las energías medidas en la zona de valencia. También se evidencia el desfavorecimiento energético de la formación del fragmento  $\text{Cl}^+$ , lo cual se relaciona con la ausencia de este ión en los espectros.

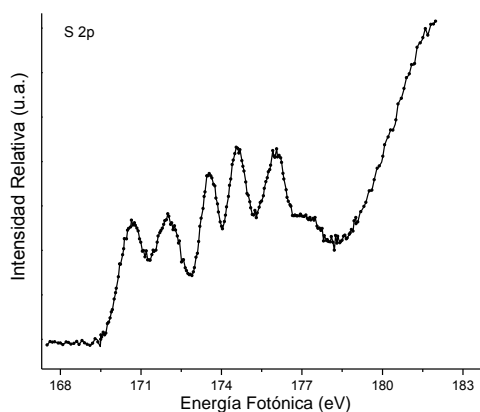
Los cálculos teóricos también predicen que la ruptura del enlace S–N de la molécula  $\text{ClSO}_2\text{NCO}$  favorece la formación del ión  $\text{ClSO}_2^+$  sobre el ión  $\text{NCO}^+$ . Este resultado está de acuerdo con los valores experimentales de los espectros PEPICO, en los cuales el ión  $\text{ClSO}_2^+$  se forma a partir de los 14,0 eV mientras que el ión  $\text{NCO}^+$  se observa recién a los 16,0 eV. La intensidad del ión  $\text{NCO}^+$  es cuantitativamente

mayoritaria que la del  $\text{ClSO}_2^+$  debido probablemente a diferentes procesos de fragmentación presentados en simultáneo a este valor de energía.

### 5.3.2. Región electrónica de capa interna

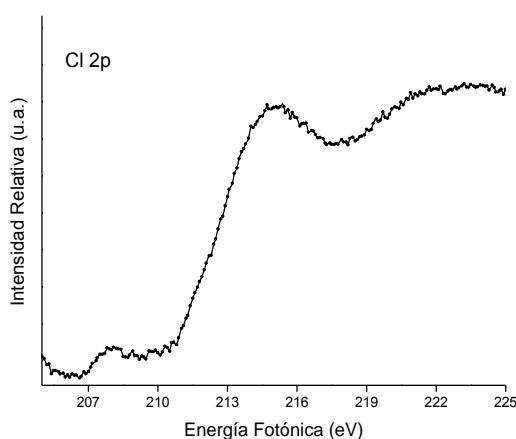
#### 5.3.2.1. Rendimiento total de iones (TIY)

Los espectros TIY obtenidos para esta especie permitieron conocer los umbrales de ionización de los electrones localizados en las capas internas de los principales átomos de la molécula. Los umbrales medidos fueron azufre 2p y 2s, cloro 2p, carbono 1s, oxígeno 1s y nitrógeno 1s. Las resonancias observadas a energías menores que las correspondientes a los umbrales de ionización fueron interpretadas con la asistencia de cálculos teóricos de los orbitales moleculares desocupados para la especie neutra.



**Figura 5.5.** Espectro de rendimiento total de iones (TIY) para la molécula  $\text{ClSO}_2\text{NCO}$  tomado en la región de energías correspondiente al borde de absorción del nivel 2p del azufre.

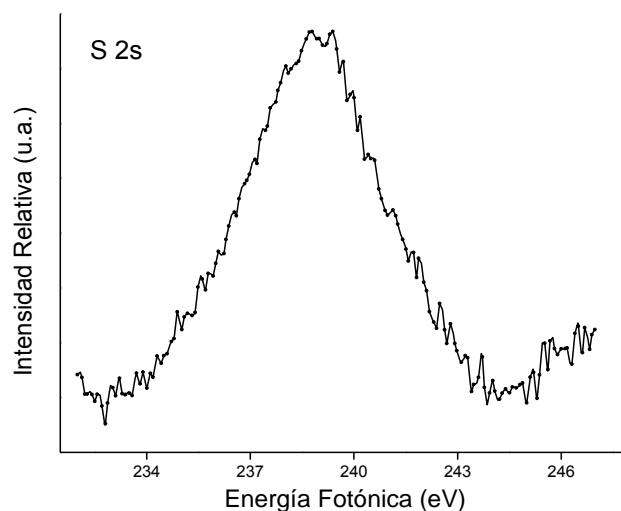
En la Figura 5.5 se presenta la zona de la excitación de los electrones 2p del átomo de azufre. El espectro fue medido desde 167,5 hasta 182,0 eV con un paso de energía de 0,1 eV y 5 s de adquisición. La presión fue mantenida a  $5,8 \times 10^{-6}$  mbar y las rendijas fueron abiertas 250  $\mu\text{m}$ . Al igual que en la molécula homóloga  $\text{FSO}_2\text{NCO}$ , el espectro TIY del  $\text{ClSO}_2\text{NCO}$  presenta cinco señales definidas previas al umbral de ionización, ubicadas a 170,3, 171,6, 173,2, 174,2 y 175,6 eV y un pequeño hombro a 176,9 eV. La presencia de varias bandas en esta zona puede ser asignada a transiciones electrónicas resonantes desde los niveles 2p del átomo de S a orbitales moleculares desocupados, principalmente con carácter  $\pi^*$  y  $\sigma^*$ . Estas transiciones aparecerán desdobladas de acuerdo al acoplamiento espín-órbita (L/S) en los términos  $2p_{1/2}$  y  $2p_{3/2}$ . Teniendo en cuenta los resultados del cálculo de orbitales moleculares presentado anteriormente (Figura 5.1), podría proponerse que las bandas observadas involucran transiciones hacia el orbital molecular desocupado de más baja energía (LUMO)  $\sigma^*$  S-Cl y los orbitales antienlazantes (LUMO +3)  $\sigma^*$  S-N y (LUMO +4 y LUMO +5)  $\sigma^*$  S=O. El umbral de ionización para los electrones 2p del S se observó a 181,9 eV.



**Figura 5.64.** Espectro de rendimiento total de iones (TIY) para la molécula  $\text{ClSO}_2\text{NCO}$  tomado en la región de energías correspondiente al umbral de absorción del nivel 2p del cloro.

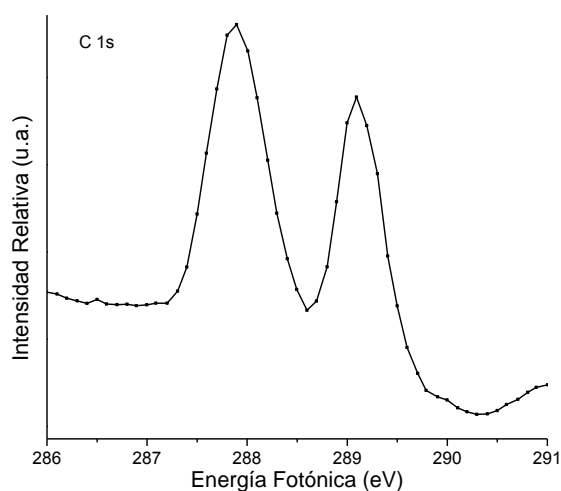
La zona del cloro 2p fue medida en el rango de energías entre 205,0 y 225,0 eV, con un paso de energía de 0,1 eV y 8 s de tiempo de adquisición. La presión de la muestra en la cámara y la apertura de las rendijas se mantuvieron igual que para

el espectro anterior. Se puede observar una pequeña señal ubicada alrededor de 208 eV, previa al umbral de ionización, la que fue interpretada como una transición de los electrones 2p del Cl hacia el orbital LUMO  $\sigma^*$  S–Cl. El umbral de ionización se presenta a aproximadamente 214,7 eV.



**Figura 5.7.** Espectro de rendimiento total de iones (TIY) para la molécula  $\text{ClSO}_2\text{NCO}$  tomado en la región de energías correspondiente al umbral de absorción del nivel 2s del azufre.

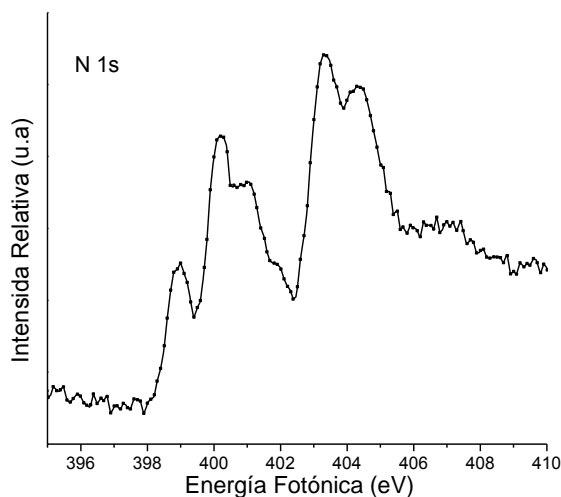
El espectro TIY en la región de energía correspondiente a la ionización de electrones S 2s que se muestra en la Figura 5.7 fue medido desde 232,0 hasta 247,0 eV con un paso de energía de 0,1 eV y un tiempo de adquisición de 8 s. Se observa una banda ancha ubicada a 238,7 eV. Esta señal puede estar relacionada con transiciones electrónicas de electrones 2s del átomo de azufre hacia orbitales desocupados  $\sigma^*$  S–Cl,  $\sigma^*$  S–N o  $\sigma^*$  S=O.



**Figura 5.8.** Espectro de rendimiento total de iones (TIY) para la molécula  $\text{ClSO}_2\text{NCO}$  tomado en la región de energías correspondiente al borde de absorción del nivel 1s del carbono.

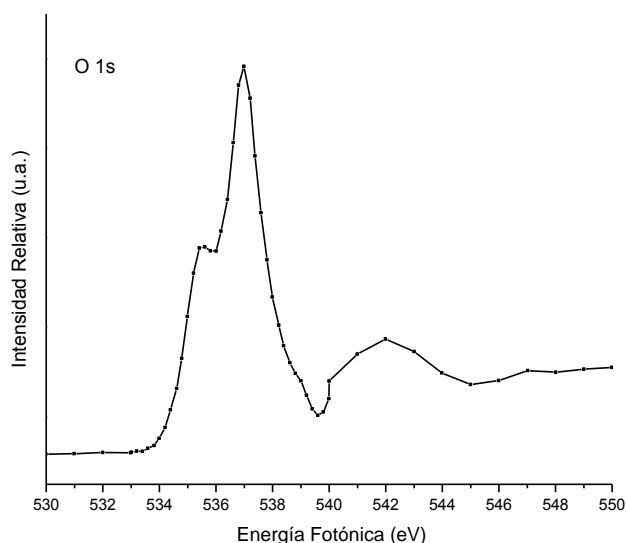
El espectro que se presenta en la Figura 5.8, correspondiente a la zona de ionización de electrones 1s del átomo de carbono, fue medido desde 285,0 hasta 295,0 eV, con un paso de energía de 0,1 eV y un tiempo de adquisición de 3 s, manteniendo la presión de la muestra en  $3,3 \times 10^{-6}$  mbar y las rendijas con una apertura de 100  $\mu\text{m}$ . El espectro graficado en la Figura 5.8 es el producto del promedio de 3 medidas realizadas en idénticas condiciones. El umbral de ionización correspondiente a los electrones ubicados en el nivel 1s del carbono del  $\text{ClSO}_2\text{NCO}$  se observa aproximadamente a 292 eV. A menores energías con respecto al umbral de ionización el espectro es dominado por dos señales ubicadas a 287,9 y 289,1 eV. Como puede apreciarse en la Figura 5.8 la banda a menor energía es levemente más intensa que la primera. Es probable que las mismas se originen en transiciones electrónicas desde el orbital C 1s hacia orbitales moleculares antienlazantes desocupados. La banda a 287,9 eV puede ser asignada con confianza a la transición  $\text{C}1\text{s} \rightarrow \pi^* \text{C}=\text{O}$ , mientras que la segunda banda puede estar relacionada con las transiciones hacia los orbitales  $\sigma^* \text{C}=\text{O}$  o  $\sigma^* \text{N}=\text{C}$ . La asignación propuesta está en buen acuerdo con los valores de la transición C 1s reportados anteriormente para un conjunto de moléculas conteniendo al menos un

enlace  $\text{C}=\text{O}$ . En todos los casos la transición  $\text{C } 1s \rightarrow \pi^*\text{C}=\text{O}$  se mostró como la banda más intensa.<sup>12</sup>



**Figura 5.9.** Espectro de rendimiento total de iones (TIY) para la molécula  $\text{ClSO}_2\text{NCO}$  tomado en la región de energías correspondiente al borde de absorción del nivel  $1s$  del nitrógeno.

El espectro de la zona del  $\text{N } 1s$  fue medido desde 395,0 hasta 410,0 eV con un paso de energía de 0,5 eV y tiempo de adquisición de 2 s, promediando 2 medidas en las que la presión de la muestra fue mantenida a  $2,6 \times 10^{-6}$  mbar y las rendijas con valores de 100  $\mu\text{m}$ . El espectro TIY medido en esta zona, que se muestra en la Figura 5.9, presenta una forma compleja, en donde se observan varias bandas ubicadas a 398,9, 400,2, 400,9, 403,3 y 404,3 eV. Estas transiciones fueron interpretadas como excitaciones desde el orbital  $\text{N } 1s$  hacia orbitales  $\sigma^* \text{S}-\text{N}$  y  $\sigma^* \text{N}=\text{C}$ . El umbral de ionización se encuentra localizado aproximadamente a 408 eV. Es muy probable que los diferentes picos sean debidos principalmente a transiciones de electrones del  $\text{N } 1s$  hacia orbitales Rydberg, además de las transiciones ya mencionadas hacia orbitales moleculares que involucran al átomo de nitrógeno. También es muy probable que haya contribución de la transición  $\text{N } 1s \rightarrow \pi^*\text{C}=\text{O}$  debido a la deslocalización parcial de los orbitales del carbonilo sobre el átomo adyacente de nitrógeno. Un comportamiento similar fue observado mediante técnicas experimentales y cálculos computacionales para compuestos relacionados.<sup>12</sup>



**Figura 5.10.** Espectro de rendimiento total de iones (TIY) para la molécula  $\text{ClSO}_2\text{NCO}$  tomado en la región de energías correspondiente al borde de absorción del nivel 1s del oxígeno.

El espectro TIY para la región de energía fotónica correspondiente a la ionización de los electrones 1s del átomo de oxígeno fue medido en tres etapas. En primer lugar desde 525,0 hasta 533,0 eV con un paso de energía de 0,5 eV, luego desde 533,0 hasta 540,0 eV con un paso de 0,2 eV y finalmente desde 540,0 hasta 550,0 eV con un paso de energía de 0,5 eV. En todas las etapas el tiempo de adquisición fue 5 s. La presión de la muestra fue mantenida en  $2,2 \times 10^{-6}$  mbar y las rendijas en 100  $\mu\text{m}$ . El espectro obtenido, que se muestra en la Figura 5.10, consta de una banda a 536,9 eV, con un pequeño hombro ubicado a 535,4 eV. El umbral de ionización está localizado aproximadamente a 543 eV. La presencia de tres átomos de oxígeno en la especie estudiada dificulta la asignación del espectro. Las transiciones involucradas fueron interpretadas, con la ayuda de cálculos teóricos, como transiciones desde el orbital O 1s hacia los orbitales antienlazantes  $\pi^* \text{C=O}$ ,  $\sigma^* \text{S=O}$ ,  $\sigma^* \text{C=O}$ . Estudios previos en moléculas conteniendo enlaces  $\pi^* \text{C=O}$  demostraron que las bandas más intensas en los espectros del O 1s pueden ser asignadas con mayor probabilidad a transiciones  $\text{O } 1s \rightarrow \pi^*$ .<sup>12</sup> Sumado a lo anterior, estudios en moléculas de la forma  $\text{SO}_2\text{XF}$  ( $\text{X} = \text{F}, \text{Cl}$ ) demostraron que las



transiciones electrónicas que originan bandas con mayor intensidad tienen un carácter predominante  $\pi^* \text{S}=\text{O}$ .<sup>13</sup>

### 5.3.2.2. Espectros PEPICO (PHOTOELECTRON PHOTOION COINCIDENCE)

Los espectros PEPICO medidos en las líneas TGM y SGM fueron tomados a los valores de energía de las transiciones resonantes y los umbrales de ionización más importantes de las regiones de energía correspondientes a los electrones del azufre 2p y 2s, cloro 2p, carbono 1s, oxígeno 1s y nitrógeno 1s. También fueron medidos espectros por debajo y por encima de los valores de resonancia con el fin de entender más a fondo los procesos presentados.

#### Línea de luz TGM

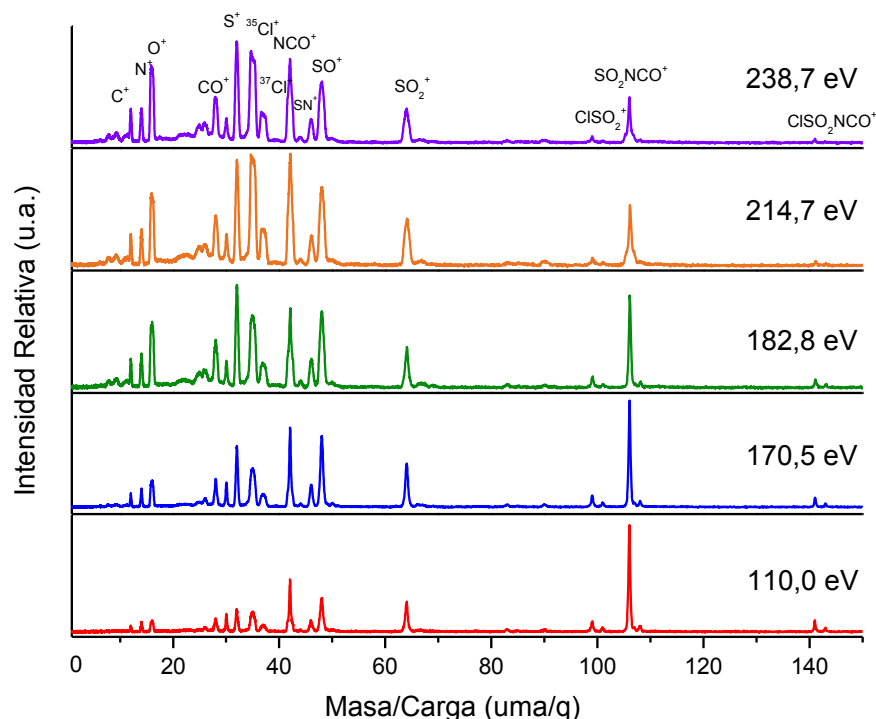
En la Tabla 5.2 se muestran los valores de las áreas relativas de los principales fragmentos iónicos según la variación de la energía correspondiente a las resonancias y umbrales de ionización del azufre 2p y 2s y cloro 2p, medidos en la línea TGM.

**Tabla 5.2.** Áreas relativas (%) de los picos obtenidos en los espectros PEPICO de la molécula  $\text{ClSO}_2\text{NCO}$  para diferentes energías de excitación

m/z	ion	Energía Fotónica (eV)									
		110,0	170,5	171,6	174,2	175,6	202,0	207,8	214,7	238,7	280,0
12	C <sup>+</sup>	2,0	2,8	2,9	3,2	3,3	3,9	3,7	3,1	3,6	3,7
14	N <sup>+</sup>	2,7	3,5	3,5	3,9	4,0	4,5	4,4	3,7	4,1	4,1
16	O <sup>+</sup>	5,7	7,6	7,6	8,4	8,7	12,9	12,1	10,2	12,2	14,0
26	CN <sup>+</sup>	2,4	3,1	3,3	3,5	3,5	3,9	3,7	3,3	3,4	3,3
28	CO <sup>+</sup>	5,0	5,7	5,9	6,4	6,4	7,4	7,2	6,3	6,7	6,9

30	$\text{NO}^+$	3,8	3,4	3,4	3,3	3,2	2,7	2,7	2,9	2,6	2,5
32	$\text{S}^+$	6,7	8,7	8,7	9,6	9,6	10,9	10,8	9,3	10,4	10,7
35	$\text{Cl}^+$	14,4	16,3	16,5	16,9	17,0	18,9	19,3	22,0	21,5	22,1
42	$\text{NCO}^+$	11,8	9,8	9,6	8,7	8,7	7,9	7,9	10,7	9,7	10,0
44	$\text{CS}^+$	0,6	0,8	0,8	0,9	0,9	0,8	0,8	0,7	0,7	0,5
46	$\text{SN}^+$	3,7	4,3	4,2	4,1	3,9	3,6	3,7	3,5	3,3	3,0
48	$\text{SO}^+$	10,8	10,9	10,7	10,6	10,3	8,6	9,8	9,0	8,4	8,5
64	$\text{SO}_2^+$	7,5	6,4	6,3	5,6	5,7	4,0	4,2	5,4	4,6	4,2
83	$\text{ClSO}^+$	1,2	1,5	1,5	1,6	1,5	1,2	1,1	1,1	1,0	0,6
90	$\text{SO}_2\text{NC}^+$	1,2	1,6	1,6	1,6	1,5	1,3	1,2	1,3	1,2	0,8
99	$\text{ClSO}_2^+$	3,0	2,7	2,8	2,7	2,7	1,9	1,8	1,7	1,6	1,0
106	$\text{SO}_2\text{NCO}^+$	15,4	8,7	8,5	7,0	7,2	4,2	4,1	4,4	3,8	3,4
141	$\text{ClSO}_2\text{NCO}^+$	2,1	2,0	2,1	2,0	1,9	1,5	1,4	1,3	1,2	0,7

El área relativa de los fragmentos conteniendo Cl y S corresponde a la suma de las señales provenientes de los isotopómeros  $^{35}\text{Cl}$  y  $^{37}\text{Cl}$  y  $^{32}\text{S}$  y  $^{34}\text{S}$ .

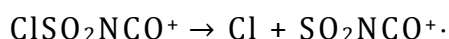


**Figura 5.11.** Espectros PEPICO del  $\text{ClSO}_2\text{NCO}$  tomados a energías fotónicas correspondientes a las resonancias principales en las regiones del S 2p y 2s y Cl 2p.

En la Figura 5.11 se muestran los espectros PEPICO obtenidos en la línea TGM a diferentes energías incidentes. Como puede apreciarse en la Figura, se obtuvieron fragmentos catiónicos con abundancias relativas que varían según la energía de excitación. También fueron observadas señales correspondientes a los patrones isotópicos de cada fragmento conteniendo el átomo de azufre o cloro.

En la interpretación de los espectros PEPICO correspondientes a la región electrónica de capa interna se debe tener en consideración que los fragmentos observados pueden provenir de eventos de ionización simple o doble y, en menor medida, de ionizaciones múltiples (a diferencia de la región de valencia en la que se esperan, mayoritariamente, procesos de ionizaciones simples). Además, como se explicó en el Capítulo 1, solo el fragmento catiónico más liviano es detectado en el espectro PEPICO. Esto significa que los iones  $\text{ClSO}^+$ ,  $\text{SO}_2\text{NC}^+$ ,  $\text{ClSO}_2^+$  y  $\text{SO}_2\text{NCO}^+$

proviene de la fragmentación de un ion molecular simplemente cargado (ya que, en caso de provenir de la fragmentación de la especie  $\text{M}^{2+}$  no serían detectados). A partir de las abundancias relativas de estos fragmentos puede mencionarse que la ruptura del enlace  $\text{Cl-S}$ , para dar la especie  $\text{SO}_2\text{NCO}^+$ , sigue resultando el mecanismo más favorecido, al igual que lo observado en la zona de valencia.

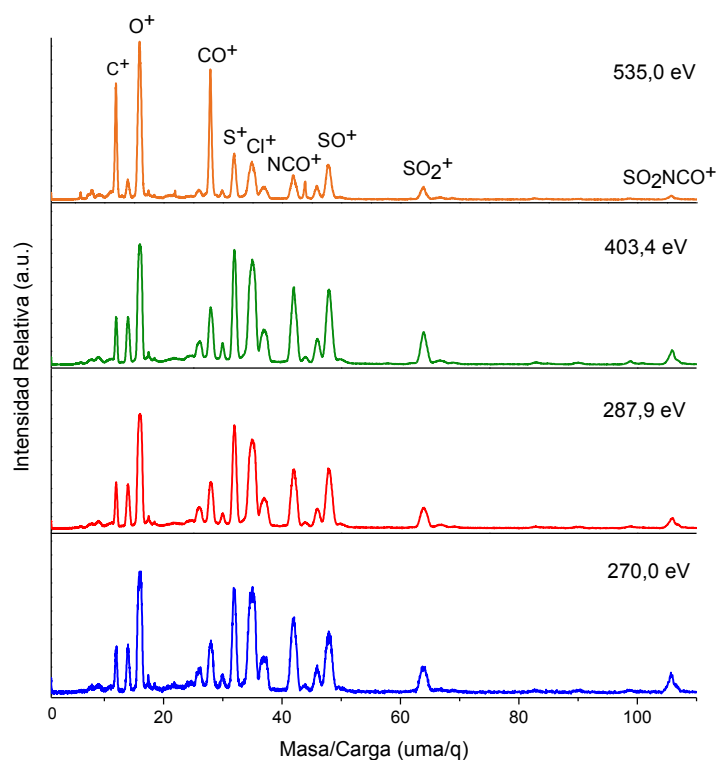


El resto de los fragmentos, con valores de  $m/q$  igual o menores que 64, pueden provenir de la fragmentación de las especies  $\text{M}^+$  o  $\text{M}^{2+}$ , siendo probable que en algunos casos la señal observada en el espectro esté compuesta por ambas contribuciones. Como se discutirá más adelante en este Capítulo, es posible realizar un análisis completo a través del estudio de los espectros PEPICO y de las proyecciones de los espectros en T1 y T2.

El espectro medido a 110,0 eV está dominado por un pico a 106  $m/q$  correspondiente al ión  $\text{SO}_2\text{NCO}^+$ . También se pueden observar en este espectro los iones  $\text{M}^+$ ,  $\text{ClSO}_2^+$ ,  $\text{SO}_2^+$ ,  $\text{SO}^+$ ,  $\text{NCO}^+$ , entre otros. En los espectros PEPICO medidos a 214,7 eV, en la zona del umbral de ionización del cloro 2p, el fragmento  $\text{Cl}^+$  es el pico más abundante. A 238,7 eV, región correspondiente a la excitación de los electrones del S 2s, se observa como fragmento mayoritario el ion  $\text{Cl}^+$ , seguido en intensidad por los iones  $\text{NCO}^+$  y  $\text{O}^+$ .

### Línea de luz SGM

En la Figura 5.12 se muestran los espectros PEPICO obtenidos irradiando la muestra gaseosa  $\text{ClSO}_2\text{NCO}$  con fotones de energías alrededor de la zona del C 1s, N 1s y O 1s medidos en la línea SGM. Fueron integradas las señales de los iones más abundantes para cada una de las energías fotónicas de excitación. Los valores relativos se presentan en la Tabla 5.3.



**Figura 5.12.** Espectros PEPICO del  $\text{ClSO}_2\text{NCO}$  tomados a energías fotónicas correspondientes a las resonancias principales en las regiones del C 1s, N 1s y O 1s.

**Tabla 5.3.** Áreas relativas (%) para los fragmentos iónicos obtenidos en los espectros PEPICO a las energías fotónicas de los bordes de absorción de los átomos C 1s, N 1s y O 1s de la molécula  $\text{ClSO}_2\text{NCO}$ .

m/z	Ion	Energía Fotónica (eV)			
		270,0	287,9	403,4	535,4
6	$\text{C}^{2+}$	0,5	0,3	0,5	0,7
8	$\text{O}^{2+}$	1,9	1,5	2,0	2,8
12	$\text{C}^+$	4,3	4,4	4,9	14,6
14	$\text{N}^+$	4,7	5,1	5,3	3,1
16	$\text{O}^+$	17,1	17,7	18,7	28,3
17,5	$\text{Cl}^{2+}$	0,9	0,7	0,9	0,8

22	$\text{CS}^{2+}$	0,4	0,3	0,4	0,4
26	$\text{CN}^+$	3,4	3,3	3,5	2,0
28	$\text{CO}^+$	5,9	6,3	5,9	13,3
30	$\text{NO}^+$	1,6	1,7	1,5	1,1
32	$\text{S}^+$	10,0	10,6	10,5	6,2
35	$\text{Cl}^+$	22,1	21,7	20,9	11,2
42	$\text{NCO}^+$	8,9	8,7	7,8	4,0
44	$\text{CS}^+$	0,7	0,6	0,7	1,1
46	$\text{SN}^+$	2,7	2,7	2,5	1,8
48	$\text{SO}^+$	7,5	8,6	7,8	5,4
64	$\text{SO}_2^+$	3,2	3,4	2,9	1,8
83	$\text{ClSO}^+$	0,6	0,4	0,6	0,3
90	$\text{SO}_2\text{NC}^+$	0,6	0,3	0,6	0,2
99	$\text{ClSO}_2^+$	0,7	0,4	0,7	0,3
106	$\text{SO}_2\text{NCO}^+$	2,0	1,4	1,5	0,6

El área relativa de los fragmentos conteniendo Cl y S corresponde a la suma de las señales provenientes de los isotopómeros  $^{35}\text{Cl}$  y  $^{37}\text{Cl}$  y  $^{32}\text{S}$  y  $^{34}\text{S}$ .

De los espectros obtenidos en la línea SGM se evidencia el aumento en la intensidad de los fragmentos atómicos. Aumentan en intensidad principalmente los iones  $\text{S}^+$ ,  $\text{Cl}^+$  y  $\text{O}^+$ , mientras que disminuye la intensidad relativa de los fragmentos poliatómicos como por ejemplo  $\text{SO}^+$  y  $\text{NCO}^+$ . También aparecen los iones doblemente cargados  $\text{C}^{2+}$ ,  $\text{O}^{2+}$ ,  $\text{Cl}^{2+}$  y  $\text{CS}^{2+}$ , no observados en los espectros medidos en la línea TGM. Se observan los iones  $\text{NO}^+$  y  $\text{CS}^+$ , que solo pueden ser explicados como producto de un reordenamiento de la molécula luego de la ionización y previo a la llegada al detector de iones.

No fueron observados procesos de fragmentación específica en los espectros analizados, debido probablemente a que los electrones de valencia están deslocalizados sobre la molécula. Cuando se presenta este tipo de fenómenos en donde los electrones de valencia deslocalizados son ionizados mediante un decaimiento del tipo Auger, el hueco que genera la carga positiva pierde la memoria del sitio atómico excitado inicialmente. Como fue explicado en el capítulo

anterior, este tipo de fenómenos fue observado para compuestos con orbitales  $\pi$  deslocalizados en su esqueleto atómico.<sup>14</sup>

### 5. 3. 2. 3. Espectros PEPIICO (PHOTOELECTRON PHOTOION PHOTOION COINCIDENCE)

Los espectros PEPIICO fueron medidos a los mismos valores energéticos de resonancia que los espectros PEPICO. Estos espectros permiten obtener información sobre los procesos de fotofragmentación de la especie doblemente cargada. En la Tabla 5.4 se muestran los datos de pendiente y porcentaje de intensidad relativa de las islas de coincidencias extraídos de los espectros PEPIICO para las principales resonancias estudiadas.

**Tabla 5.4.** Intensidades relativas para las islas de dobles coincidencias obtenidas de los espectros PEPIICO en función de la energía fotónica (en eV) para el  $\text{ClSO}_2\text{NCO}$ .

Coincidencia	Intensidad relativa (%)					
	182,8	214,7	238,7	270,0	403,4	535,4
$\text{NCO}^+/\text{SO}_2^+$	3,2	8,0	7,0	1,6	2,1	0,5
$\text{NCO}^+/\text{SO}^+$	8,8	9,7	10,9	3,7	4,2	1,4
$\text{Cl}^+/\text{SO}^+$	9,1	9,6	9,6	4,4	5,4	2,0
$\text{S}^+/\text{NCO}^+$	3,5	3,7	3,0	1,2	1,9	0,3
$\text{S}^+/\text{Cl}^+$	18,7	19,8	16,0	9,9	10,2	4,5
$\text{CO}^+/\text{Cl}^+$	4,4	4,6	3,5	3,5	4,8	1,3
$\text{CO}^+/\text{S}^+$	5,0	4,1	3,3	1,6	3,2	0,9
$\text{O}^+/\text{SO}^+$	3,4	2,6	1,5	1,0	2,6	0,6
$\text{O}^+/\text{Cl}^+$	12,8	11,6	14,3	24,6	23,9	13,7
$\text{O}^+/\text{S}^+$	17,7	15,1	21,3	34,0	21,1	18,8
$\text{O}^+/\text{CO}^+$	2,9	2,2	2,3	1,9	3,4	7,2

$\text{C}^+/\text{Cl}^+$	2,4	2,1	1,9	1,8	4,0	1,3
$\text{C}^+/\text{S}^+$	3,6	2,9	2,4	2,1	3,7	1,9
$\text{C}^+/\text{O}^+$	4,6	4,0	3,0	8,6	9,5	45,5

Las coincidencias de mayor intensidad se detectan entre los iones  $\text{O}^+/\text{S}^+$ ,  $\text{O}^+/\text{Cl}^+$  y  $\text{S}^+/\text{Cl}^+$ . En la zona del O 1s se observa un marcado incremento en la intensidad de la coincidencia entre  $\text{C}^+/\text{O}^+$ , llegando a un valor de intensidad relativa de 45,5 %.

### Mecanismos de fotofragmentación

A continuación se presentan los posibles mecanismos de fotofragmentación derivados de la interpretación de las islas de coincidencias obtenidas en los espectros PEPICO.

Cabe mencionar que las coincidencias entre dos átomos son difíciles de interpretar mediante una única ruta de fotofragmentación debido a que se pueden presentar varios mecanismos en simultáneo. A continuación se muestran los mecanismos de fragmentación que dieron mejor explicación a los espectros experimentales.

**Tabla 5.5.** Mecanismos de fragmentación propuestos para el compuesto  $\text{ClSO}_2\text{NCO}$ .

$\alpha$ exp	Coincidencia	Mecanismos propuestos	Denominación	$\alpha$ teórica
-0,9	$\text{NCO}^+/\text{SO}_2^+$	<ul style="list-style-type: none"> <li><math>\text{ClSO}_2\text{NCO}^{2+} \rightarrow \text{Cl} + \text{SO}_2\text{NCO}^{2+}</math></li> <li><math>\text{SO}_2\text{NCO}^{2+} \rightarrow \text{SO}_2^+ + \text{NCO}^+</math></li> </ul>	III-DCS	-1,0
		<ul style="list-style-type: none"> <li><math>\text{ClSO}_2\text{NCO}^{2+} \rightarrow \text{SO}^+ + \text{NCO}^+ + \text{F.N.}</math></li> <li><math>\text{ClSO}_2\text{NCO}^{2+} \rightarrow \text{ClO} + \text{SONCO}^{2+}</math></li> <li><math>\text{SONCO}^{2+} \rightarrow \text{SO}^+ + \text{NCO}^+</math></li> </ul>	Concertado	-1,0
-1,1	$\text{NCO}^+/\text{SO}^+$	<ul style="list-style-type: none"> <li><math>\text{ClSO}_2\text{NCO}^{2+} \rightarrow \text{Cl} + \text{SO}_2\text{NCO}^{2+}</math></li> <li><math>\text{SO}_2\text{NCO}^{2+} \rightarrow \text{SO}_2^+ + \text{NCO}^+</math></li> <li><math>\text{SO}_2^+ \rightarrow \text{O} + \text{SO}^+</math></li> </ul>	IV-DCS	-1,0



		<ul style="list-style-type: none"> <li><math>\text{ClSO}_2\text{NCO}^{2+} \rightarrow \text{ClSO}_2^{2+} + \text{ONCO}</math></li> </ul>	III-DCS	-1,0
-0,9	<b>Cl<sup>+</sup>/SO<sup>+</sup></b>	<ul style="list-style-type: none"> <li><math>\text{ClSO}_2^{2+} \rightarrow \text{Cl}^+ + \text{SO}^+</math></li> <li><math>\text{ClSO}_2\text{NCO}^{2+} \rightarrow \text{ClSO}_2^{2+} + \text{NCO}</math></li> <li><math>\text{ClSO}_2^{2+} \rightarrow \text{ClSO}_2^{2+} + \text{O}</math></li> <li><math>\text{ClSO}_2^{2+} \rightarrow \text{Cl}^+ + \text{SO}^+</math></li> </ul>	IV-DCS	-1,0
-1,5	<b>S<sup>+</sup>/NCO<sup>+</sup></b>	<ul style="list-style-type: none"> <li><math>\text{ClSO}_2\text{NCO}^{2+} \rightarrow \text{Cl} + \text{SO}_2\text{NCO}^{2+}</math></li> <li><math>\text{SO}_2\text{NCO}^{2+} \rightarrow \text{O}_2 + \text{SNCO}^{2+}</math></li> <li><math>\text{SNCO}^{2+} \rightarrow \text{S}^+ + \text{NCO}^+</math></li> </ul>	IV-DCS	-1,0
-2,0	<b>S<sup>+</sup>/Cl<sup>+</sup></b>	<ul style="list-style-type: none"> <li><math>\text{ClSO}_2\text{NCO}^{2+} \rightarrow \text{ClSO}_2^{2+} + \text{NCO}</math></li> <li><math>\text{ClSO}_2^{2+} \rightarrow \text{Cl}^+ + \text{SO}_2^+</math></li> <li><math>\text{SO}_2^+ \rightarrow \text{S}^+ + \text{O}_2</math></li> <li><math>\text{ClSO}_2\text{NCO}^{2+} \rightarrow \text{ClSNCO}^{2+} + \text{O}_2</math></li> <li><math>\text{ClSNCO}^{2+} \rightarrow \text{Cl}^+ + \text{SNCO}^+</math></li> <li><math>\text{SNCO}^+ \rightarrow \text{S}^+ + \text{NCO}</math></li> </ul>	IV-SDDCS	-2,0
-1,5	<b>CO<sup>+</sup>/Cl<sup>+</sup></b>	<ul style="list-style-type: none"> <li><math>\text{ClSO}_2\text{NCO}^{2+} \rightarrow \text{ClSO}_2^{2+} + \text{NCO}^+</math></li> <li><math>\text{NCO}^+ \rightarrow \text{N} + \text{CO}^+</math></li> <li><math>\text{ClSO}_2^+ \rightarrow \text{Cl}^+ + \text{SO}_2</math></li> <li><math>\text{ClSO}_2\text{NCO}^{2+} \rightarrow \text{ClNCO}^{2+} + \text{SO}_2</math></li> <li><math>\text{ClNCO}^{2+} \rightarrow \text{Cl}^+ + \text{NCO}^+</math></li> <li><math>\text{NCO}^+ \rightarrow \text{N} + \text{CO}^+</math></li> </ul>	IV-SDDCS	-0,5
-0,8	<b>CO<sup>+</sup>/S<sup>+</sup></b>	<ul style="list-style-type: none"> <li><math>\text{ClSO}_2\text{NCO}^{2+} \rightarrow \text{S}^+ + \text{CO}^+ + \text{F.N.}</math></li> </ul>	Concertado	-1,0
-1,0	<b>O<sup>+</sup>/SO<sup>+</sup></b>	<ul style="list-style-type: none"> <li><math>\text{ClSO}_2\text{NCO}^{2+} \rightarrow \text{ClSO}_2^{2+} + \text{NCO}^+</math></li> <li><math>\text{ClSO}_2^+ \rightarrow \text{ClO} + \text{SO}^+</math></li> <li><math>\text{NCO}^+ \rightarrow \text{NC} + \text{O}^+</math></li> <li><math>\text{ClSO}_2\text{NCO}^{2+} \rightarrow \text{ClSO}_2^{2+} + \text{NCO}</math></li> <li><math>\text{ClSO}_2^{2+} \rightarrow \text{Cl} + \text{SO}_2^{2+}</math></li> <li><math>\text{SO}_2^{2+} \rightarrow \text{SO}^+ + \text{O}^+</math></li> </ul>	IV-SDC	-1,3
-1,1	<b>O<sup>+</sup>/Cl<sup>+</sup></b>	<ul style="list-style-type: none"> <li><math>\text{ClSO}_2\text{NCO}^{2+} \rightarrow \text{Cl}^+ + \text{O}^+ + \text{F.N.}</math></li> </ul>	IV-DCS	-1
			Concertado	-1,0

-0,3	<b>O<sup>+</sup>/S<sup>+</sup></b>	• ClSO <sub>2</sub> NCO <sup>2+</sup> → ClSO <sub>2</sub> <sup>2+</sup> + NCO	IV-SDDCS	-0,4		
		ClSO <sub>2</sub> <sup>2+</sup> → ClSO <sup>+</sup> + <b>O<sup>+</sup></b>				
		ClSO <sup>+</sup> → ClO + <b>S<sup>+</sup></b>				
		• ClSO <sub>2</sub> NCO <sup>2+</sup> → Cl + SO <sub>2</sub> NCO <sup>2+</sup>	IV-SDDCS	-0,3		
		SO <sub>2</sub> NCO <sup>2+</sup> → SONCO <sup>+</sup> + <b>O<sup>+</sup></b>				
		SONCO <sup>+</sup> → ONCO + <b>S<sup>+</sup></b>				
-0,8	<b>O<sup>+</sup>/CO<sup>+</sup></b>	• ClSO <sub>2</sub> NCO <sup>2+</sup> → O <sup>+</sup> + CO <sup>+</sup> + F.N.	Concertado	-1,0		
		• ClSO <sub>2</sub> NCO <sup>2+</sup> → ClSO <sub>2</sub> <sup>+</sup> + NCO <sup>+</sup>				
		ClSO <sub>2</sub> <sup>+</sup> → ClSO + <b>O<sup>+</sup></b>	IV-SDC	-4,1		
		NCO <sup>+</sup> → N + <b>CO<sup>+</sup></b>				
		-2,4	<b>C<sup>+</sup>/Cl<sup>+</sup></b>	• ClSO <sub>2</sub> NCO <sup>2+</sup> → ClSO <sub>2</sub> <sup>+</sup> + NCO <sup>+</sup>	IV-SDC	-1,2
				ClSO <sub>2</sub> <sup>+</sup> → SO <sub>2</sub> + <b>Cl<sup>+</sup></b>		
NCO <sup>+</sup> → NO + <b>C<sup>+</sup></b>						
-0,9	<b>C<sup>+</sup>/S<sup>+</sup></b>			• ClSO <sub>2</sub> NCO <sup>2+</sup> → <b>C<sup>+</sup></b> + <b>S<sup>+</sup></b> + F.N.	Concertado	-1,0
				• ClSO <sub>2</sub> NCO <sup>2+</sup> → ClSO <sub>2</sub> <sup>+</sup> + NCO <sup>+</sup>	IV-SDC	-1,4
				ClSO <sub>2</sub> <sup>+</sup> → ClO <sub>2</sub> + <b>S<sup>+</sup></b>		
		NCO <sup>+</sup> → NO + <b>C<sup>+</sup></b>				
		• ClSO <sub>2</sub> NCO <sup>2+</sup> → ClSO <sub>2</sub> <sup>+</sup> + NCO <sup>+</sup>	IV-SDC	-1,1		
		NCO <sup>+</sup> → NO + <b>C<sup>+</sup></b>				
ClSO <sub>2</sub> <sup>+</sup> → ClO <sub>2</sub> + <b>S<sup>+</sup></b>						
-2,7	<b>C<sup>+</sup>/O<sup>+</sup></b>	• ClSO <sub>2</sub> NCO <sup>2+</sup> → ClSO <sub>2</sub> + NCO <sup>2+</sup>	IV-SDDCS	-2,2		
		NCO <sup>2+</sup> → NC <sup>+</sup> + <b>O<sup>+</sup></b>				
		NC <sup>+</sup> → N + <b>C<sup>+</sup></b>				

F. N.= Fragmentos Neutros

III: ruptura en tres cuerpos

IV: ruptura en cuatro cuerpos

DCS: Separación de Cargas Diferida

SDC: Decaimiento Secundario en Competencia

SDDCS: Decaimiento Secundario luego de la separación de Cargas Diferida

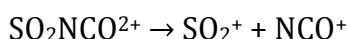
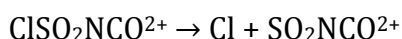
### **Coincidencia entre los iones NCO<sup>+</sup> y SO<sub>2</sub><sup>+</sup>**

Si bien esta coincidencia no es una de las más abundantes en el rango de energías medidas, brinda información del camino de fragmentación más básico presentado. Experimentalmente esta isla se encuentra en el espectro PEPICO como un paralelogramo de pendiente -0,9. Los fragmentos en coincidencia indican claramente una ruptura en 3 cuerpos. La coincidencia entre los iones NCO<sup>+</sup> y SO<sub>2</sub><sup>+</sup> podría, en principio, ser interpretada a partir de diferentes mecanismos. Una posibilidad sería una disociación en forma concertada a partir de la especie molecular doblemente ionizada:



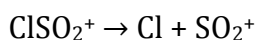
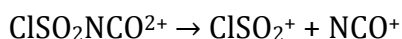
Como se mencionó en el Capítulo 4, este mecanismo daría como resultado una coincidencia en forma de ovoide.

Otro mecanismo posible sería una separación de cargas diferida con la pérdida, en primer lugar, de un átomo de cloro, es decir:



En este caso se espera una coincidencia con forma de paralelogramo con pendiente -1.

Por último, podríamos considerar un decaimiento secundario, como el que se presenta a continuación:



Para el cual la pendiente calculada tiene un valor de -1,5. Comparando la forma y pendiente de la coincidencia se propone que la fragmentación ocurre de

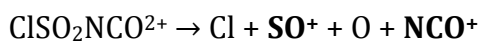
acuerdo al segundo mecanismo planteado, es decir mediante un proceso de separación de cargas diferida en dos etapas. En el primer paso se genera la pérdida del átomo de cloro y posteriormente el ión resultante, SO<sub>2</sub>NCO<sup>+</sup>, sufre una ruptura del enlace S–N en donde cada fragmento formado queda cargado positivamente.

Es interesante destacar que esta coincidencia no fue detectada en el estudio de los mecanismos de fragmentación de la molécula análoga FSO<sub>2</sub>NCO. Nuevamente, la pérdida de un átomo de cloro como iniciador del mecanismo podría ser la causa de esta diferencia.

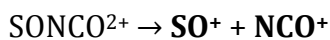
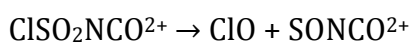
### **Coincidencia entre los iones NCO<sup>+</sup> y SO<sup>+</sup>**

Experimentalmente la coincidencia entre estos dos iones se presenta como una isla de pendiente -1. Se dedujeron 3 posibles mecanismos de fragmentación, los cuales darían una buena explicación a los resultados experimentales:

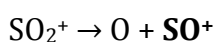
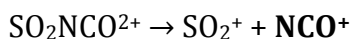
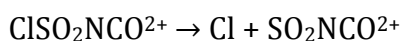
Mecanismo concertado, con pendiente teórica de -1:



Mecanismo de separación de cargas diferida de cuatro cuerpos con pendiente -1,0:

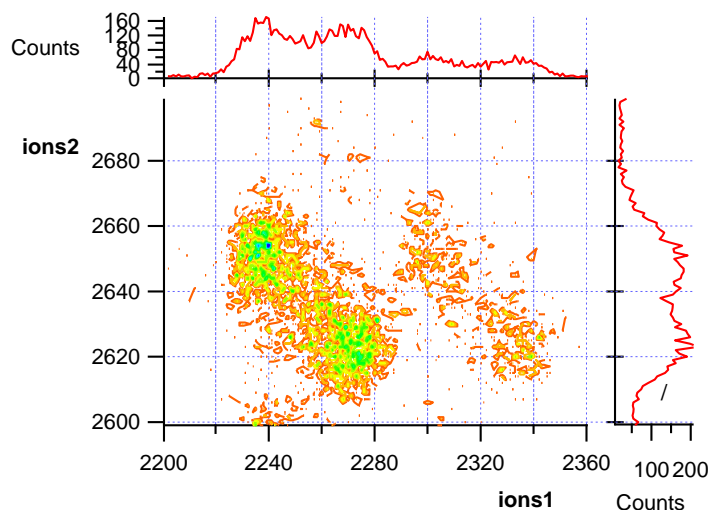


También se puede presentar un mecanismo de separación de cargas diferida de cuatro cuerpos.



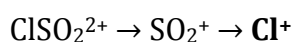
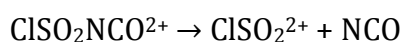
### **Coincidencia entre los iones Cl<sup>+</sup> y SO<sup>+</sup>**

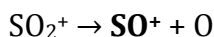
Esta coincidencia decrece en intensidad relativa a medida que aumenta la energía incidente. Por ejemplo, a 182,8 eV tiene una intensidad de 9,1 % y cuando se irradia la muestra con una energía de 535,4 eV la intensidad decrece hasta 2,0 %. La pendiente experimental de esta isla es de -0,9. Los posibles mecanismos de fragmentación pueden ser interpretados en términos de una separación de cargas diferida de tres o cuatro cuerpos. Igual que para el mecanismo anterior, la ruptura de los enlaces en la fotofragmentación pueden ser relacionados con alta probabilidad a la excitación de electrones internos hacia orbitales desocupados del átomo de azufre. En la Figura 5.13 se puede observar la isla de coincidencia para los iones  $\text{Cl}^+$  y  $\text{SO}^+$ , pueden la que se observa una isla mayoritaria y al lado una isla de menor intensidad, atribuibles a los fragmentos  $^{35}\text{Cl}^+$  y  $^{37}\text{Cl}^+$ .



**Figura 5.13.** Gráfico de contorno de la coincidencia entre los iones  $\text{Cl}^+$  y  $\text{SO}^+$ , extraído del espectro PEPIPICO medido a 403,4 eV.

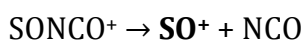
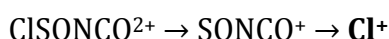
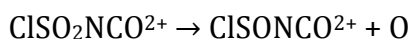
Se determinaron las pendientes teóricas esperadas para este par de iones utilizando otros mecanismos, por ejemplo un decaimiento secundario luego de la separación de cargas diferida de cuatro cuerpos, se plantearon dos mecanismos de fragmentación posibles:





En este caso la pendiente teórica sería de -0,7, por lo cual este mecanismo puede ser descartado.

Otra opción probable es la siguiente:



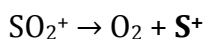
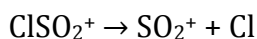
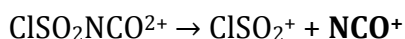
Este mecanismo de pendiente teórica -0,5 es un decaimiento secundario luego de la separación de cargas diferida de cuatro cuerpos. Debido a que la pendiente teórica se aleja del valor de pendiente experimental, este mecanismo no fue tenido en cuenta como una ruta de fragmentación posible.

### **Coincidencia entre los iones S<sup>+</sup> y NCO<sup>+</sup>**

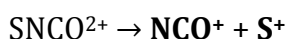
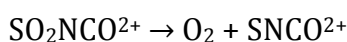
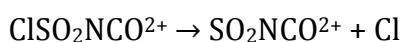
El mecanismo de fragmentación más factible para explicar esta coincidencia es mediante una separación de cargas diferida, en donde la pendiente teórica presenta buena correlación con los resultados experimentales. La ruta seguida para lograr esta coincidencia implica nuevamente la ruptura de los diferentes enlaces en los que participa el azufre. En el primer paso del mecanismo propuesto la molécula doblemente cargada sufre la pérdida del cloro, generando el catión SO<sub>2</sub>NCO<sup>2+</sup>. Posteriormente se produce la pérdida de los dos átomos de oxígenos unidos al grupo SO<sub>2</sub>, y el ión resultante finalmente se fragmenta para producir los iones S<sup>+</sup> y NCO<sup>+</sup>.

Se intentó explicar la coincidencia S<sup>+</sup>/NCO<sup>+</sup> mediante otros posibles mecanismos, pero debido a que la pendiente teórica obtenida se alejó notablemente del valor experimental, no fueron tenidos en cuenta. Algunos de los mecanismos ensayados fueron los siguientes:

Decaimiento secundario de cuatro cuerpos, pendiente teórica -0,3:

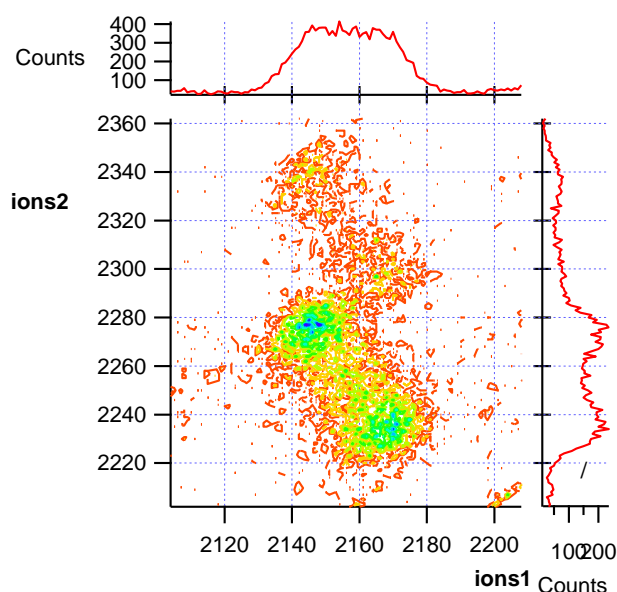


Separación de cargas diferida de cuatro cuerpos, pendiente teórica -1:



### Coincidencia entre los iones $\text{S}^+$ y $\text{Cl}^+$

La coincidencia  $\text{S}^+/\text{Cl}^+$  es una de las que presenta mayor intensidad en varias de las energías estudiadas. Para esta coincidencia se encontraron dos fragmentaciones posibles. Los dos casos planteados en la Tabla 5.5 suceden mediante un mecanismo de decaimiento secundario luego de la separación de cargas diferida. En el primer caso se presenta inicialmente una pérdida del fragmento  $\text{NCO}$  y al final del proceso se formaría  $\text{O}_2$ , mientras que la segunda opción de fragmentación sucedería de la forma inversa, la primera etapa involucrando la salida del  $\text{O}_2$  y el fragmento  $\text{NCO}$  se perdería en la última etapa. La isla de coincidencia entre los iones  $\text{S}^+$  y  $\text{Cl}^+$  se muestra en la Figura 5.14, con las contribuciones correspondientes a los isótopos  $^{35}\text{Cl}^+$  y  $^{37}\text{Cl}^+$ .

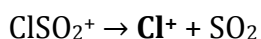
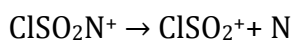
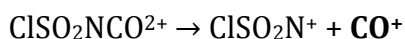


**Figura 5.14.** Gráfico de contorno de la coincidencia entre los iones  $\text{S}^+$  y  $\text{Cl}^+$ , extraído del espectro PEPICO medido a 403,4 eV.

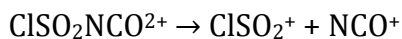
### Coincidencia entre los iones $\text{CO}^+$ y $\text{Cl}^+$

Esta coincidencia se observa con poca intensidad durante todas las energías aplicadas, con una pendiente experimental de -1,5. Al igual que en los demás casos, se intentaron varios mecanismos que pudieran dar una adecuada explicación a la pendiente de la isla en coincidencia, algunos de los cuales se presentan a continuación.

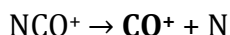
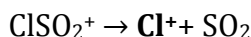
Mecanismo de decaimiento secundario de cuatro cuerpos, pendiente teórica -0,3:



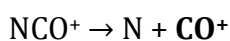
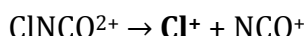
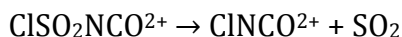
Mecanismo de decaimiento secundario en competencia, pendiente teórica -0,5:







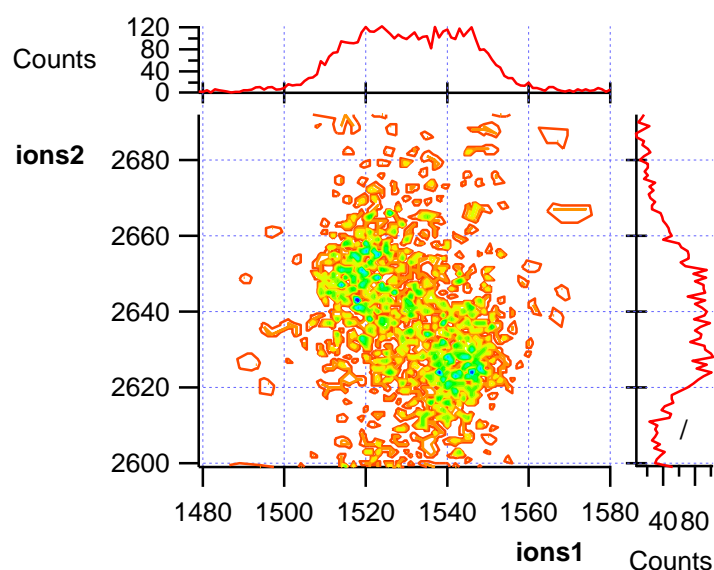
El mecanismo más factible para explicar esta coincidencia es un decaimiento secundario luego de la separación de cargas diferida, con pendiente teórica -1,5 y el mecanismo se muestra a continuación:



Cabe mencionar que en los mecanismos de fragmentación para la especie FSO<sub>2</sub>NCO mostrados en el capítulo anterior no fue obtenida la coincidencia F<sup>+</sup>/CO<sup>+</sup>. Esto está relacionado con la diferencia de estabilidad del enlace X–S para cada uno de los halógenos, lo que se ve reflejado en el orden de los orbitales moleculares de valencia para las moléculas ClSO<sub>2</sub>NCO y FSO<sub>2</sub>NCO.

### **Coincidencia entre los iones O<sup>+</sup> y SO<sup>+</sup>**

Esta fragmentación mostrada en la Figura 5.15 torna interesante el análisis de la procedencia del ión O<sup>+</sup>, ya que el mismo puede provenir del grupo SO<sub>2</sub> o del grupo NCO. Si bien un mecanismo de explosión coulombica da una buena explicación al valor de -1 de la pendiente experimental, se plantearon varios caminos de fragmentación. Encontrando dentro de los mecanismos probables un mecanismo de separación de cargas diferida de cuatro cuerpos con pendiente teórica de -1, en el cual la molécula se rompe entre el enlace S–N, liberando NCO neutro y dando lugar al ión ClSO<sub>2</sub><sup>2+</sup> que a su vez es fragmentado en Cl y SO<sub>2</sub><sup>2+</sup>, finalmente el SO<sub>2</sub><sup>2+</sup> se fragmenta para obtener los iones SO<sup>+</sup> y O<sup>+</sup>.

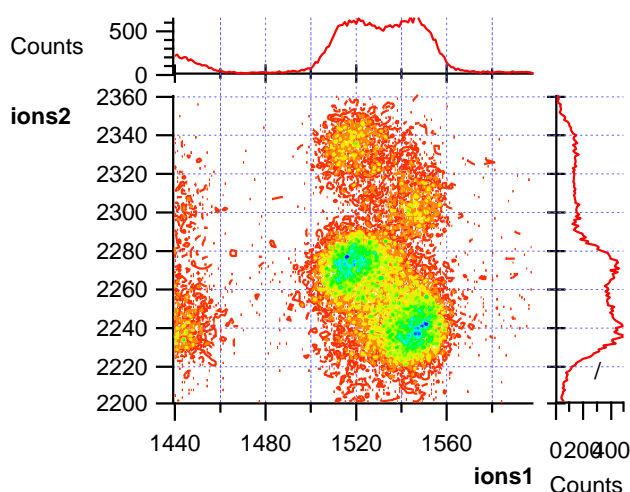


**Figura 5.15.** Gráfico de contorno de la coincidencia entre los iones  $\text{O}^+$  y  $\text{SO}^+$ , extraído del espectro PEPIICO medido a 403,4 eV.

### Coincidencia entre los iones $\text{O}^+$ y $\text{CO}^+$

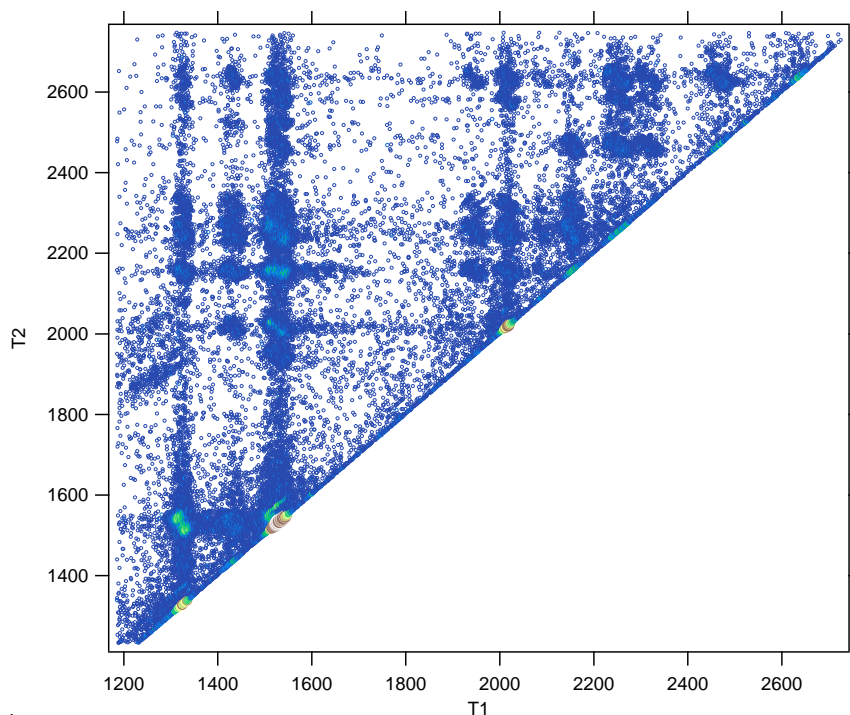
Este caso permite establecer que el ión  $\text{O}^+$  proviene unívocamente de la pérdida de un oxígeno enlazado al azufre debido a que no existen otros oxígenos que puedan fragmentarse, contrario a los casos anteriores en donde se tuvo que estudiar con detalle la procedencia de este ión. La fragmentación puede ser explicada en términos de un mecanismo concertado ya que otros mecanismos intentados no dieron buena relación con los resultados experimentales.

Las coincidencias atómicas como  $\text{O}^+/\text{Cl}^+$  (mostrado en la Figura 5.16 con la correspondiente isla para el isótopo del  $^{37}\text{Cl}$ ),  $\text{O}^+/\text{S}^+$ ,  $\text{C}^+/\text{Cl}^+$ ,  $\text{C}^+/\text{S}^+$  y  $\text{C}^+/\text{O}^+$  pueden ser productos de explosión coulombica del ión doblemente cargado  $\text{ClSO}_2\text{NCO}^{2+}$ , un proceso común cuando se utilizan altas energías para la excitación de electrones internos. Sin embargo muchos casos también pueden ser interpretados adecuadamente en términos de mecanismos de fragmentación más complejos. Los posibles mecanismos se muestran en la Tabla 5.5.



**Figura 5.16.** Gráfico de contorno de la coincidencia entre los iones  $\text{O}^+$  y  $\text{Cl}^+$ , extraído del espectro PEPIPICO medido a 403,4 eV.

El principal mecanismo de fotofragmentación del  $\text{ClSO}_2\text{NCO}$  condujo a la formación del fragmento  $\text{SO}_2\text{NCO}^+$ , con la consecuente formación de un átomo de Cl. En el caso del  $\text{FSO}_2\text{NCO}$  la especie más abundante fue el  $\text{FSO}_2^+$ . El análisis conjunto de estas experiencias puede ser interpretado a partir de la diferente estabilidad del enlace X-S para cada uno de los halógenos, lo que se ve reflejado también en el orden de los orbitales moleculares de valencia para estas dos moléculas. En la Figura 5.17 se muestra el espectro PEPIPICO medido a 535,4 eV, se pueden ver las diferentes islas de coincidencias.



**Figura 5.17.** Espectro PEPIPICO medido a 535,4 eV.

#### 5. 4. Referencias bibliográficas

1. Dhar, D. N.; Murthy, K. S. K. Recent Advances in the Chemistry of Chlorosulfonyl Isocyanate. *Synthesis* **1986**, 437-449.
2. Graf, R. Über die umsetzung von chlorcyan mit schwefeltrioxid. *Chem. Ber.* **1956**, 89, 1071-1079.
3. Kanesaka, I.; Kawai, K. Chlorosulfonyl Isocyanate, Silver Anniversary of a Lively Heterocumulene. *Aldrichim. Acta* **1977**, 10, 23-29.
4. Graf, R. New Methods of preparative organic chemistry VI. *Angew. Chem. Internat. Edit.* 1968, 7, 172-182.
5. Onodera, N. The reaction of sulfonyl diisocyanate with alcohols. *kogyo kagaku zasshi* **1962**, 65, 790-793.
6. Kanesaka, I.; Kawai, K. Infrared and Raman spectra of clorosulfonyl isocyanate. *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **1970**, 43, 3298.

7. Alvarez, R. M. S.; Cutin, E. H.; Della Védova, C. O. Conformational and bond properties of chlorosulfonyl isocyanate,  $\text{ClSO}_2\text{NCO}$ . *Spectrochim Act.* **1995**, 51A, 4, 555-561.
8. Durig, J. R.; Zhou L.; Gounev, T. K.; Guirgis, G. A. Vibrational spectra, conformational stability and ab initio calculations of chlorosulphonyl isocyanate. *Spectrochim. Acta Part A.* **1997**, 53, 1581–1593.
9. Brunvoll, J.; Hargittai, I.; Seip, R. Electron-diffraction Investigation of the Molecular Structure of Sulphonyl Chloride Isocyanate. *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **1978**, 299-301.
10. Nguyen, M. T.; Hajnal, M. R.; Vanquickenborne, L. G.; Ha, T.-K.; Stohner, J. Structure and Conformation of Chlorosulfonylisocyanate and Cyclopropylisocyanate. *J. Chem. Soc. Faraday Trans.* **1993**, 89, 2381-2384.
11. Liu, F.; Zeng, X.; Wang, W.; Meng, L.; Zheng, S.; Ge, M. F.; Wang, D. Photoelectron spectra and electronic structures of some chlorosulfonyl pseudohalides *Spectrochim. Acta Part A.* **2006**, 63, 111–116.
12. Lessard, R.; Cuny, J.; Cooper, G.; Hitchcock, A. P. Inner-shell excitation of gas phase carbonates and  $\alpha,\gamma$ -dicarbonyl compounds. *Chem. Phys.* **2007**, 331, 289–303.
13. Hitchcock, A. P.; Tronc, M. Ionization current detection of soft X-ray photoabsorption: sulfur and chlorine K-shell spectra of  $\text{SO}_2\text{F}_2$ ,  $\text{SOFCl}$  and  $\text{SO}_2\text{Cl}_2$ . *Chem. Phys.* **1988**, 121, 265-277.
14. Ibuki, T.; Okada. K.; Saito, K.; Gejo, T. Molecular size effect on the size-specific fragmentation of N and O K Shell excited  $\text{CH}_3\text{OCOCN}$  and  $\text{CH}_3\text{OCOCH}_2\text{CN}$  molecules. *J. Electron Spectrosc. Relat. Phenom.* **2000**, 107, 39-47.

Capítulo

6

---

**TRIFLUOROMETILSULFONATO DE CLOROCARBONILO,  
 $\text{ClC}(\text{O})\text{OSO}_2\text{CF}_3$**

**6. 1. Introducción**

Siguiendo con la línea de estudios de compuestos conteniendo el grupo  $-\text{SO}_2-$  se realizó el análisis de las propiedades electrónicas del compuesto trifluorometanosulfonato de clorocarbonilo. Este compuesto forma parte de la familia de los triflatos de tipo covalentes, los cuales han sido escasamente estudiados.

El primer reporte en la literatura sobre el trifluorometilsulfonato de clorocarbonilo está relacionado con un compendio de varias reacciones tendientes a ejemplificar la versatilidad de hipohalitos en síntesis química.<sup>1</sup> Se utilizaron los compuestos  $\text{CF}_3\text{SO}_2\text{OX}$  ( $\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}$ ) para la introducción del grupo trifluorometanosulfonato en una variedad de sustratos. La mayoría de las reacciones fueron realizadas entre sulfonatos y fluorosulfatos halogenados. En este trabajo se demostró que el producto más importante de la reacción entre  $\text{CF}_3\text{SO}_2\text{OCl}$  y  $\text{CO}$  es el  $\text{ClC}(\text{O})\text{OSO}_2\text{CF}_3$ , el cual se obtiene como un líquido transparente junto con pequeñas cantidades de  $\text{CO}_2$ ,  $\text{COCl}_2$  y  $\text{COClF}$ . La reacción llevada a cabo es del tipo adición oxidativa.

Investigaciones posteriores realizadas en el grupo de investigación en el que se realizó este trabajo de Tesis se encaminaron al estudio de las propiedades conformacionales en fase gaseosa y condensada del trifluorometanosulfonato de clorocarbonilo. Siguiendo la misma metodología utilizada para la preparación del análogo fluorado  $\text{FC}(\text{O})\text{OSO}_2\text{CF}_3$ ,<sup>2</sup> se preparó el compuesto  $\text{ClC}(\text{O})\text{OSO}_2\text{CF}_3$

mediante la reacción de metátesis entre  $\text{ClC(O)SCl}$  y  $\text{AgOSO}_2\text{CF}_3$ . Se analizaron las propiedades vibracionales, incluyendo el espectro IR en fase gaseosa y el espectro Raman del líquido, así como también la información obtenida en los espectros IR de matrices de argón y nitrógeno.<sup>3</sup> Los resultados experimentales fueron complementados con cálculos teóricos HF y B3LYP con la base 6-31+G(d), que predijeron la existencia de dos mínimos, correspondientes a las conformaciones *trans* [ $\phi(\text{C-O-S-C}) = 180^\circ$ ] y *gauche* [ $\phi(\text{C-O-S-C}) \approx 60^\circ$ ]. Ambos métodos predicen a la estructura *trans* como el conformero más estable. Se reportó también para este compuesto la estructura cristalina determinada a 150 K. El estudio estructural en fase gaseosa fue llevado a cabo utilizando la técnica de difracción de electrones, reportando los ángulos y distancias de enlace de la molécula  $\text{ClC(O)OSO}_2\text{CF}_3$ .<sup>4</sup> Se encontró como resultado una mezcla de dos estructuras en equilibrio. El conformero *trans* es la estructura mayoritaria, alcanzando una abundancia de 67(11) % (el grupo  $\text{ClC(O)}$  *trans* con respecto al grupo  $\text{CF}_3$ ) mientras que el conformero *gauche* está presente en menor proporción, en concordancia con los resultados previamente reportados de espectroscopia IR en fase gaseosa.

Ambos derivados  $\text{XC(O)OSO}_2\text{CF}_3$  ( $\text{X} = \text{F}$  y  $\text{Cl}$ ) muestran preferencias conformacionales muy similares, siendo los primeros sulfonatos reportados en la literatura donde la conformación *trans* es favorecida respecto a la *gauche*, ampliamente preferida para sulfonatos del tipo  $\text{XOSO}_2\text{Y}$  ( $\text{X} = \text{H}, \text{CH}_3, \text{CF}_3, \text{F}$  y  $\text{Y} = \text{F}, \text{Cl}, \text{CF}_3$ ).<sup>4</sup>

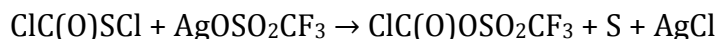
Más recientemente, se ha estudiado la estructura electrónica del trifluorometilsulfonato de clorocarbonilo mediante la técnica de espectroscopia fotoelectrónica (PES) empleando una lámpara de HeI como fuente de ionización. Se reportaron las energías de los primeros potenciales de ionización y se realizó una asignación de las bandas observadas en el espectro mediante la comparación con moléculas análogas y resultados de cálculos teóricos. El primer potencial de ionización, observado a 12,36 eV, fue asignado a la ionización principalmente de pares de electrones libres ubicados sobre el átomo de oxígeno del grupo  $\text{ClC(O)}$ . También se midió el espectro de masas de fotoionización (PIMS), obteniendo los

principales fragmentos resultantes de la ionización de la molécula utilizando la lámpara de HeI.<sup>5</sup>

En este capítulo se muestran los resultados obtenidos empleando técnicas derivadas de la utilización de radiación sincrotrón en las zonas electrónicas de valencia y en las capas internas de los diferentes átomos presentes en la molécula, abarcando el rango de energías fotónicas entre 100 y 1000 eV. Se dedujeron los principales caminos fotoevolutivos, así como los mecanismos de fragmentación más probables presentados a las diferentes energías de ionización medidas.

## 6. 2. Preparación

La preparación se realizó según la siguiente reacción:



Este compuesto fue preparado siguiendo la metodología propuesta por el Prof. Dr. Della Védova.<sup>4</sup> La misma se inició con el secado en línea de vacío de 2,44 g de la sal  $\text{AgOSO}_2\text{CF}_3$  durante 3 horas a 70-80 °C. Posteriormente, sobre la sal seca se condensaron 1,12 g de  $\text{ClC(O)SCl}$ , y se agitó durante 24 horas a temperatura ambiente. Esta mezcla se destiló en un sistema trampa a trampa en línea de vacío, siguiendo la pureza del compuesto mediante espectros IR en fase gas. Para la destilación la mezcla de reacción fue mantenida a -30 °C, a continuación se ubicó una trampa enfriada a -60 en la cual se condensó el compuesto purificado, luego una trampa enfriada a -90 y finalmente una trampa sumergida en nitrógeno líquido.

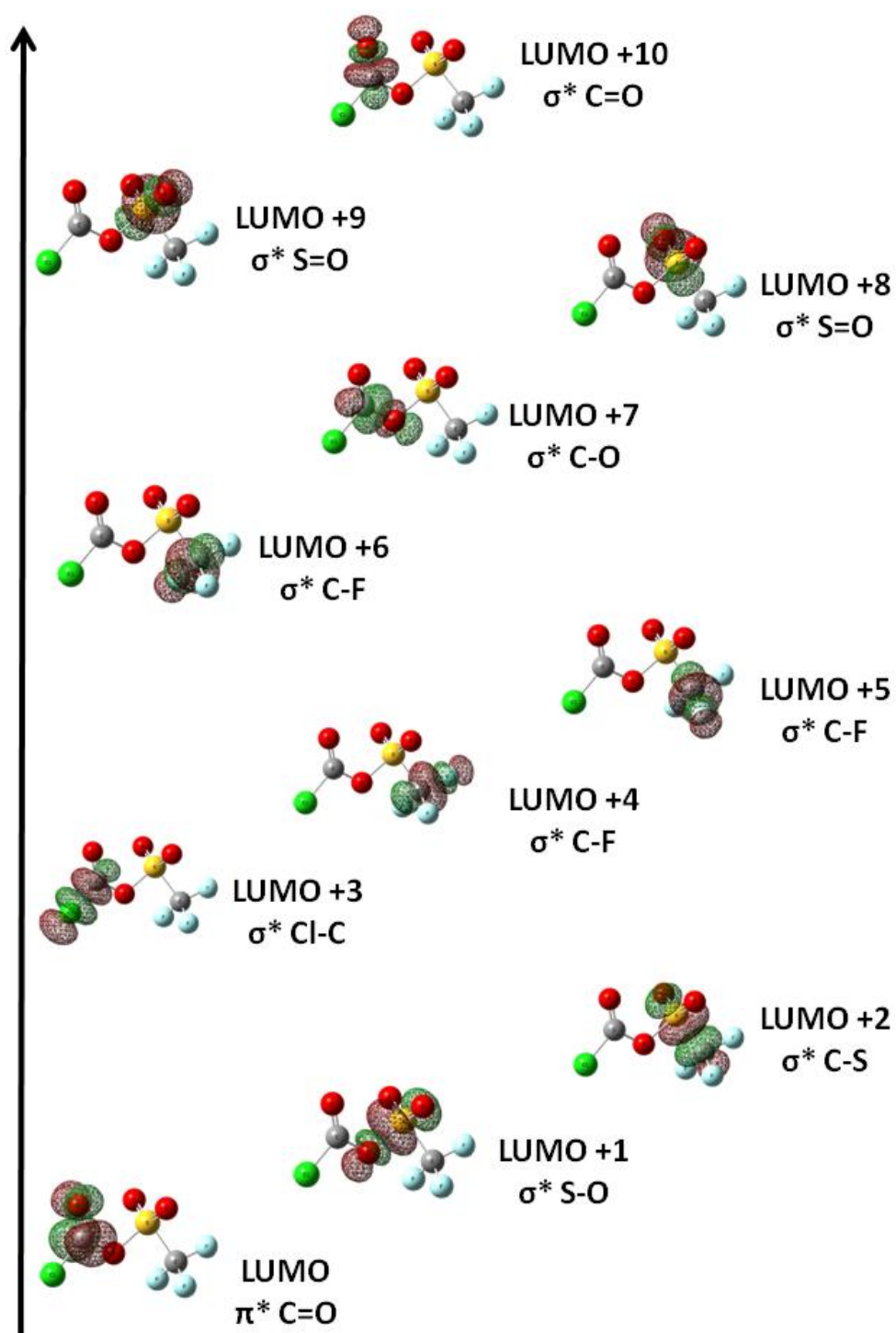
## 6. 3. Estudios teóricos

Como se mencionó anteriormente, estudios de difracción de electrones en fase gaseosa del  $\text{ClC(O)OSO}_2\text{CF}_3$ , permitieron determinar que la conformación más estable es la *gauche-syn* ( $\phi(\text{C-O-S-C}) = 180^\circ$  y  $\phi(\text{O=C-O-S}) = 0^\circ$ ).<sup>3</sup> Se realizaron



estudios teóricos NBO tomando como datos de entrada los resultados optimizados para el confórmero de menor energía extraídos de la bibliografía, con el modelo B3LYP/6-311+G(d,p). Estos resultados permitieron conocer los caracteres de los orbitales moleculares desocupados de menor energía.

Se encontró que el orbital molecular desocupado de menor energía (LUMO) corresponde a un orbital  $\pi$  del tipo no enlazante ubicado en el enlace carbonílico  $\pi^*$  C=O. Los orbitales vacantes más próximos corresponden a los orbitales antienlazantes  $\sigma^*$  S–O y  $\sigma^*$  S–C. En la Figura 6.1 se pueden observar los diferentes orbitales desocupados de menor energía para la molécula ClC(O)OSO<sub>2</sub>CF<sub>3</sub>. Como se mencionó en otros capítulos, este tipo de análisis es útil para la interpretación de los resultados obtenidos utilizando la radiación sincrotrón.

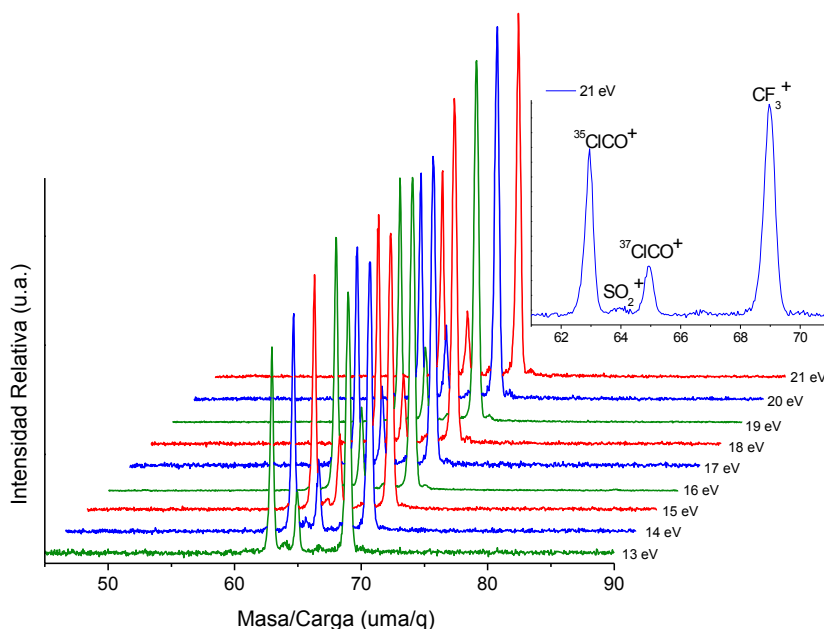


**Figura 6.1.** Caracteres de los principales orbitales moleculares desocupados de más baja energía para la especie  $\text{ClC(O)OSO}_2\text{CF}_3$ .

## 6. 4. Estudios derivados de la utilización de radiación sincrotrón

### 6. 4. 1. Región electrónica de valencia:

Se obtuvieron los espectros de coincidencia PEPICO en la zona de valencia para el trifluorometilsulfonato de clorocarbonilo, en el rango de energías desde 13,0 eV hasta 21,0 eV. Como se puede observar en la Figura 6.2, los espectros PEPICO para esta especie son relativamente simples. No se observa el ión molecular, lo cual indica que la ionización conduce a un estado repulsivo de la superficie de energía potencial del radical catión. De esta manera la molécula sufre procesos de fragmentación desde muy bajas energías.



**Figura 6.2.** Espectros PEPICO del  $\text{ClC(O)OSO}_2\text{CF}_3$  tomados a energías fotónicas correspondientes a la región electrónica de valencia.

Los iones más abundantes son  $\text{ClCO}^+$  ( $m/q = 63$  uma/ $q$ ) con su correspondiente contribución isotópica y  $\text{CF}_3^+$  ( $m/q = 69$  uma/ $q$ ). En la tabla 6.1 se listan las intensidades de los iones según la energía fotónica empleada.

**Tabla 6.1.** Áreas integradas (expresadas en %) para los iones encontrados en los espectros PEPICO obtenidos para diferentes energías en la región de valencia de la molécula  $\text{ClC(O)OSO}_2\text{CF}_3$ .

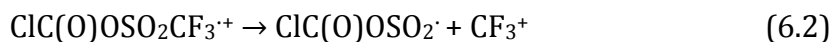
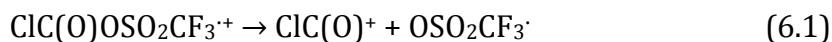
m/z	ion	Energía Fotónica (eV)								
		13,0	14,0	15,0	16,0	17,0	18,0	19,0	20,0	21,0
44	$\text{CO}_2^+$	0,3	0,7	0,5	0,9	1,1	0,7	1,5	2,0	2,1
48	$\text{SO}^+$	0,7	0,8	0,7	1,1	1,8	1,1	2,6	3,1	3,5
63	$\text{ClCO}^+$	37,9	38,4	40,3	39,6	43,1	45,8	45,2	43,6	42,6
64	$\text{SO}_2^+$	1,4	1,7	2,3	2,8	3,1	2,7	3,5	3,9	4,4
69	$\text{CF}_3^+$	59,7	58,4	56,3	55,5	50,8	49,7	47,2	47,5	47,5

El área relativa de los fragmentos conteniendo Cl y S corresponde a la suma de las señales provenientes de los isotopómeros  $^{35}\text{Cl}$  y  $^{37}\text{Cl}$  y  $^{32}\text{S}$  y  $^{34}\text{S}$ .

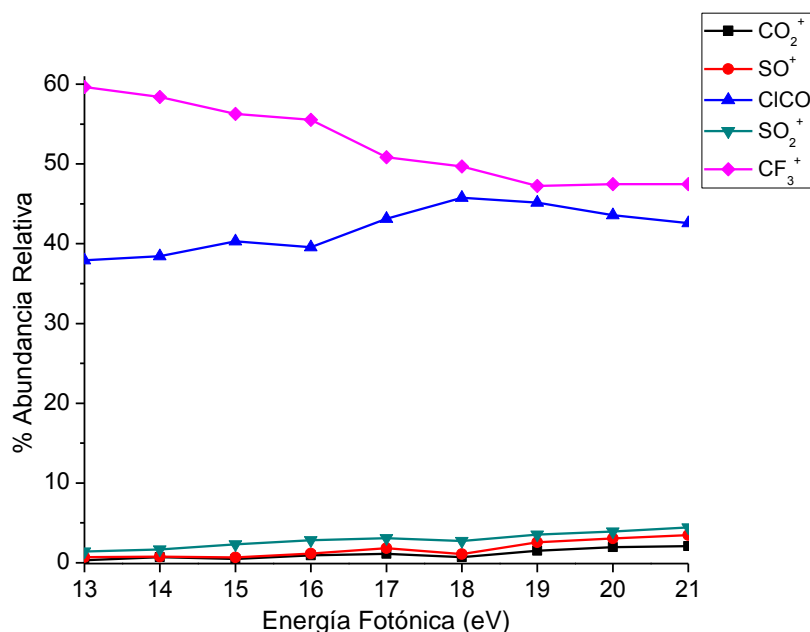
Se reportó que el primer potencial de ionización para esta molécula es 12,36 eV,<sup>5</sup> por lo cual se esperan obtener señales en los espectros PEPICO mostrados anteriormente desde los primeros valores de energías de excitación empleados (Figura 6.2).

El ión molecular no fue detectado en el espectro de masas de fotoionización (PIMS)<sup>5</sup> medido con una lámpara de HeI, lo cual se interpretó como la posible inestabilidad de este ión. Las bajas energías de disociación de la ruptura de los enlaces simples C–O (0,49 eV) y S–O (0,18 eV) fueron la explicación que los autores dieron a la inexistencia del ión molecular en los espectros de fotoionización. Interpretaron que, una vez que se forma el ión molecular, se fragmenta fácilmente en  $\text{ClCO}^+$  y  $\text{CF}_3\text{SO}_2^+$ . Los iones principales que se observaron en el espectro PIMS fueron  $\text{ClCO}^+$ ,  $\text{CF}_3^+$  y  $\text{CF}_3\text{SO}_2^+$ . Este espectro es muy similar al obtenido mediante la técnica PEPICO, en donde los dos iones más abundantes fueron  $\text{ClCO}^+$  y  $\text{CF}_3^+$  y con intensidades igualmente comparables.

Se concluye entonces que en la zona de valencia hay dos caminos de disociación que prevalecen durante todas las energías aplicadas, originados en las rupturas de los enlaces C–O y C–S respectivamente, y no se presentan nuevos caminos de disociación en esta zona de energía.

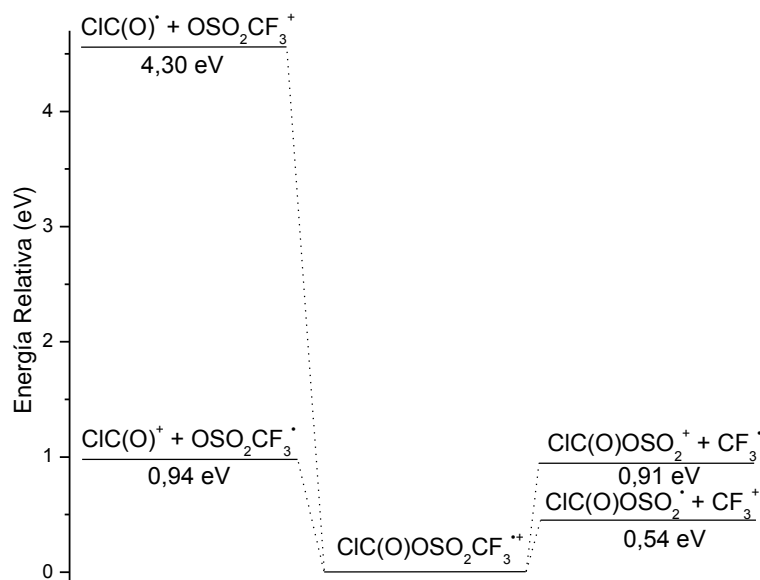


En la Figura 6.3 se muestra la variación de la intensidad de los diferentes iones con respecto a la energía. Esta figura permite observar que los iones mayoritarios se mantienen al variar las energías incidentes, presentando solo leves modificaciones de intensidad. Así mismo no se observa la apertura de nuevos caminos de fragmentación.



**Figura 6.3.** Intensidad relativa (%) de los iones presentes en los espectros PEPICO como función de la energía fotónica entre 13,0 y 21,0 eV para el  $\text{ClC}(\text{O})\text{SO}_2\text{CF}_3$ .

Para dar una mejor interpretación a las rupturas presentadas se realizó el perfil de energías, en donde se analizaron las dos principales rupturas en esta zona de energía. Los cálculos se realizaron utilizando el método UB3LYP/6-311+G(d).



**Figura 6.4.** Perfil de energía teórico para la especie  $\text{ClC(O)OSO}_2\text{CF}_3^+$ .

La Figura 6.4 muestra las dos principales rupturas que presenta el catión radical  $\text{ClC(O)OSO}_2\text{CF}_3^+$ . Se puede observar que la ruptura que da lugar al ión  $\text{CF}_3^+$  requiere de menor energía que si se formara el catión  $\text{ClC(O)}^+$ . Los resultados muestran que cuando se rompe el enlace C–O es más factible que se forme el ión  $\text{ClC(O)}^+$  que el ión  $\text{OSO}_2\text{CF}_3^+$ . De igual manera, en la ruptura del enlace S–C, requiere menor energía formar el ión  $\text{CF}_3^+$  que el ión  $\text{ClC(O)OSO}_2^+$ .

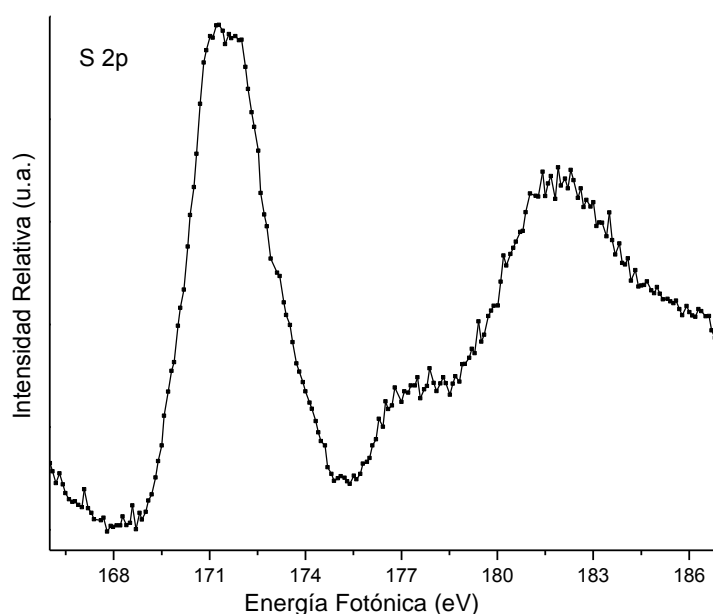
## **6. 4. 2. Región electrónica de capa interna**

### **6. 4. 2. 1. Rendimiento total de iones (TIY)**

Los bordes de absorción medidos para la especie en estudio fueron, en orden de energía ascendente, azufre 2p, cloro 2p, azufre 2s, carbono 1s, oxígeno 1s y flúor 1s. Los espectros fueron obtenidos realizando un barrido de energías alrededor de cada borde.

En la Figura 6.5 se muestra el espectro TIY correspondiente a la excitación de electrones del nivel 2p del azufre para la molécula ClC(O)OSO<sub>2</sub>CF<sub>3</sub>. Este espectro fue medido desde 150,0 hasta 260,0 eV con un paso de energía de 0,2 eV y un tiempo de adquisición de 2 s. La presión fue mantenida a  $3,3 \times 10^{-6}$  mbar y las rendijas abiertas a 200 $\mu$ m.

El umbral de ionización aparece a 181,8 eV y previo al mismo se observa una banda intensa ubicada a 171,0 eV. Estos procesos electrónicos presentados en esta zona pueden ser interpretados como transiciones resonantes correspondientes a transiciones dipolo permitidas que involucran excitaciones de electrones 2p del azufre hacia orbitales moleculares antienlazantes.



**Figura 6.5.** Espectro de rendimiento total de iones (TIY) para la molécula  $\text{ClC(O)OSO}_2\text{CF}_3$  tomado en la región de energías correspondiente al borde de absorción del nivel 2p del azufre.

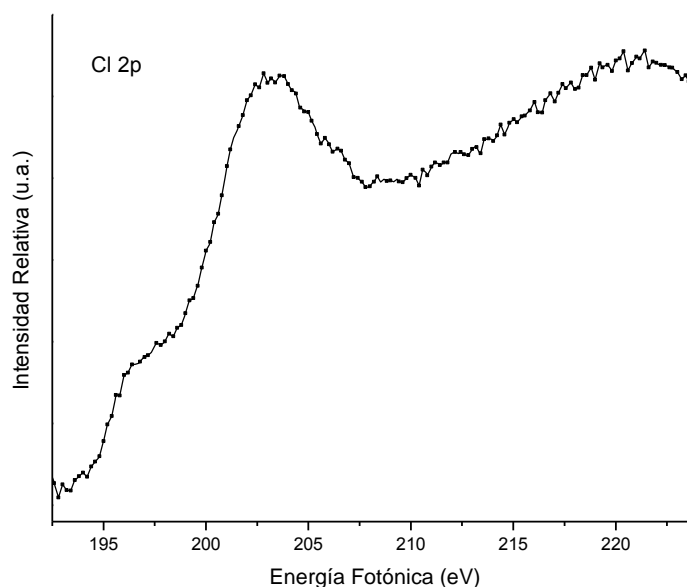
La banda más intensa en la zona de la resonancia del S 2p no permite observar la característica forma de las bandas cuando se presenta acoplamiento espín órbita esperado para la excitación de esta capa, lo cual sí fue observado para las moléculas estudiadas en los capítulos anteriores. Este hecho puede ser debido a un solapamiento de bandas debido a excitaciones electrónicas  $\text{S } 2p \rightarrow \sigma^* \text{ S-O}$  (LUMO +1),  $\text{S } 2p \rightarrow \sigma^* \text{ S-C}$  (LUMO +2) o  $\text{S } 2p \rightarrow \sigma^* \text{ S=O}$  (LUMO +8 o +9).

Los espectros TIY correspondientes a la zona del Cl 2p y S 2s fueron medidos en conjunto. La medida se inició en 192,0 eV hasta 240,0 eV, con un paso de energía de 0,2 eV y un tiempo de adquisición de 2 s. La presión y las rendijas fueron mantenidas igual que para el espectro anterior.

El espectro de rendimiento total de iones utilizando energías correspondientes a la excitación de electrones 2p del átomo de cloro se muestra en la Figura 6.6. El umbral de ionización correspondiente a electrones Cl 2p se localiza aproximadamente a 203,2 eV. Por debajo de esta energía se observa un pequeño

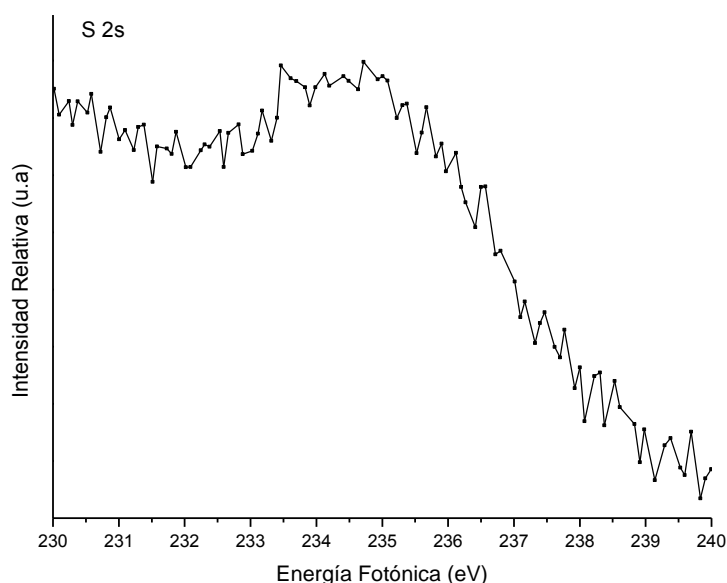


hombro ubicado a 196,4 eV, que puede ser asignado a la transición electrónica  $\text{Cl } 2p \rightarrow \sigma^* \text{ Cl-C}$  (LUMO +3). Esta misma transición fue estudiada para el fosgeno  $\text{Cl}_2\text{CO}$ ,<sup>6</sup> determinándose un valor experimental de 201,0 eV, mientras que el umbral de ionización se observó a 207,0 eV. Estos resultados están en buen acuerdo con los obtenidos para el  $\text{ClC(O)OSO}_2\text{CF}_3$ .



**Figura 6.6.** Espectro de rendimiento total de iones (TIY) para la molécula  $\text{ClC(O)OSO}_2\text{CF}_3$  tomado en la región de energías correspondiente al borde de absorción del nivel 2p del cloro.

El espectro de rendimiento total de iones correspondiente a la excitación del nivel 2s del azufre se muestra en la Figura 6.7. El espectro se compone de una pequeña banda ubicada a 234,7 eV correspondiente al umbral de ionización. Los electrones excitados en la capa 2s del azufre pueden ser promovidos con mayor probabilidad hacia los orbitales  $\text{S } 2s \rightarrow \sigma^* \text{ S-O}$  (LUMO +1),  $\text{S } 2s \rightarrow \sigma^* \text{ S-C}$  (LUMO +2) o  $\text{S } 2s \rightarrow \sigma^* \text{ S=O}$  (LUMO +8 o +9).

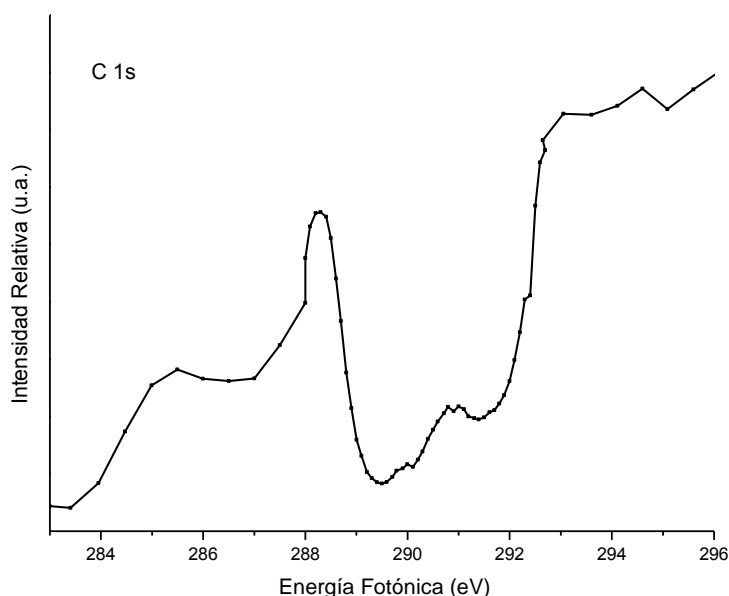


**Figura 6.7.** Espectro de rendimiento total de iones (TIY) para la molécula  $\text{ClC(O)OSO}_2\text{CF}_3$  tomado en la región de energías correspondiente al borde de absorción del nivel 2s del azufre.

El espectro TIY para la región de energía fotónica entre 284,0 y 296,0 eV, correspondiente a las transiciones asociadas a electrones internos del átomo de carbono, se muestra en la Figura 6.8. La medida experimental fue realizada desde 283,0 hasta 288,0 eV, con un paso de 0,5 eV, luego desde 288,0 hasta 292,6 eV con un paso de 0,1 eV, y finalmente desde 292,6 hasta 300 eV con un paso de 0,5 eV. El tiempo de adquisición en cada paso fue de 5 s, la presión fue mantenida en  $2,3 \times 10^{-6}$  mbar y las rendijas abiertas en 100  $\mu\text{m}$ . El espectro mostrado es el promedio de 5 medidas.

El espectro presenta una banda de resonancia a 288,3 eV y dos hombros ubicados a 285,5 y 290,8 eV. La compleja forma de estas bandas puede deberse a solapamientos de diferentes transiciones no resueltas adecuadamente. El umbral de ionización de los átomos de carbono 1s se encuentra a 293,0 eV. Las bandas de resonancia observadas pueden asignarse a transiciones electrónicas hacia orbitales desocupados relacionados con el átomo de carbono como por ejemplo los orbitales  $\text{C } 1s \rightarrow \pi^* \text{ C=O}$  (LUMO),  $\text{C } 1s \rightarrow \sigma^* \text{ S-C}$  (LUMO +2),  $\text{C } 1s \rightarrow \sigma^* \text{ C-F}$  (LUMO +4, +5 o +6),  $\text{C } 1s \rightarrow \sigma^* \text{ C-O}$  (LUMO +7) o  $\text{C } 1s \rightarrow \sigma^* \text{ C=O}$  (LUMO +10). Para el

fosgeno se determinó que la transición  $\text{C } 1s \rightarrow \pi^* \text{C=O}$  se presenta a 288,7 eV como una banda intensa, mientras que las bandas a 290,7 y 292,6 eV, de menor intensidad, fueron asignadas a la transición  $\text{C } 1s \rightarrow \sigma^* \text{C-Cl}$ .<sup>6</sup>

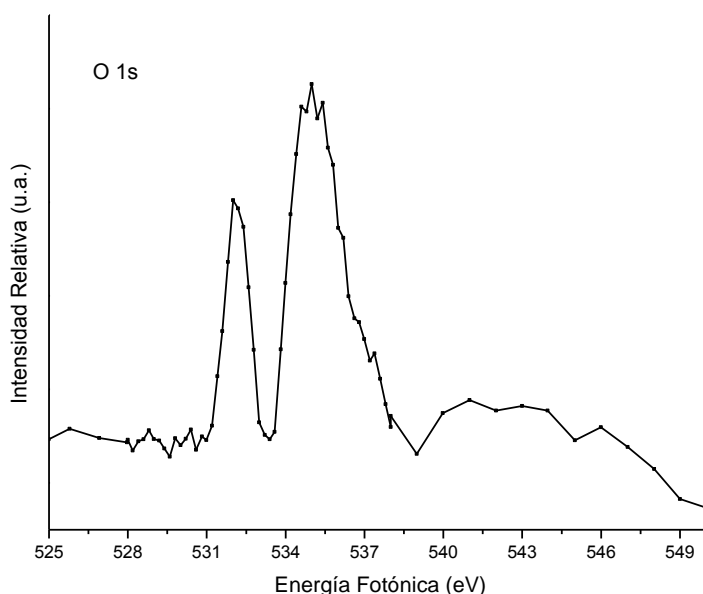


**Figura 6.8.** Espectro de rendimiento total de iones (TIY) para la molécula  $\text{ClC(O)OSO}_2\text{CF}_3$  tomado en la región de energías correspondiente al borde de absorción del nivel 1s del carbono.

El espectro para la zona del O 1s fue medido desde 525,0 hasta 528,0 eV con un paso de 1,0 eV, luego desde 528,0 hasta 538,0 eV con un paso de 0,2 eV y por último desde 538,0 hasta 550,0 eV con un paso de 1,0 eV. La apertura de las rendijas fue de 100  $\mu\text{m}$  y la presión se mantuvo igual que para las medidas anteriores.

El espectro TIY de la Figura 6.9 medido en la región energética correspondiente a la zona del oxígeno 1s muestra dos bandas de resonancia ubicadas a 532,2 y 535,0 eV, mientras que el umbral de ionización se da alrededor de 543,0 eV. Las bandas presentes antes del umbral de ionización pueden deberse a las diferentes transiciones hacia orbitales desocupados que involucran los diferentes átomos de oxígeno, por ejemplo,  $\text{O } 1s \rightarrow \pi^* \text{C=O}$  (LUMO),  $\text{O } 1s \rightarrow \sigma^* \text{S-O}$

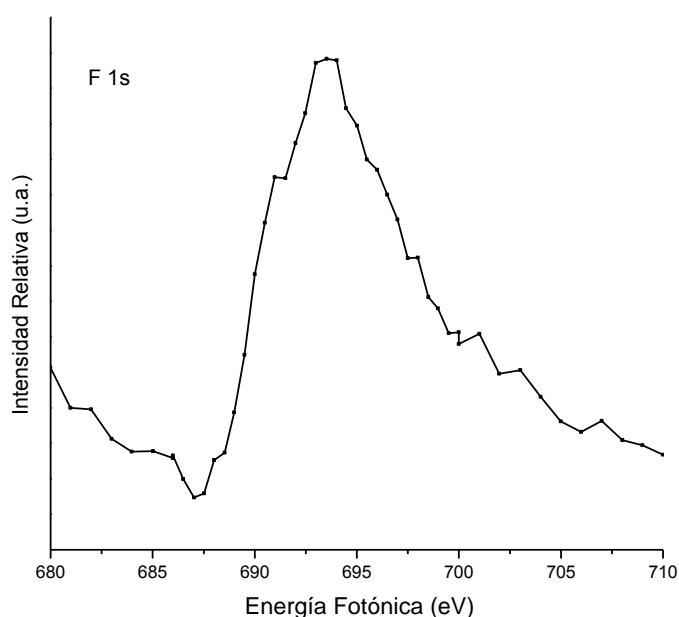
(LUMO +1),  $\text{O } 1s \rightarrow \sigma^* \text{ C-O}$  (LUMO +7),  $\text{O } 1s \rightarrow \sigma^* \text{ S=O}$  (LUMO +8 o +9) o  $\text{O } 1s \rightarrow \sigma^* \text{ C=O}$  (LUMO +10). Las dos bandas de resonancia de mayor intensidad pueden ser asignadas a las transiciones  $\text{O } 1s (\text{C=O}) \rightarrow \pi^* \text{ C=O}$  y  $\text{O } 1s (\text{C-O}) \rightarrow \pi^* \text{ C=O}$ . Este tipo de transiciones han sido estudiadas con anterioridad para compuestos conteniendo el grupo  $\text{C(O)O}$ , y pueden ser debidas a la deslocalización parcial del orbital  $\pi^* \text{ C=O}$  en el átomo de O adyacente.<sup>7</sup> Las transiciones hacia orbitales  $\pi^*$  tienen generalmente mayor intensidad y se presentan a menores valores de energía que aquellas resonancias producidas hacia orbitales  $\sigma^*$ . Las transiciones  $\text{O } 1s \rightarrow \sigma^* \text{ S-O}$ ,  $\text{O } 1s \rightarrow \sigma^* \text{ C-O}$ ,  $\text{O } 1s \rightarrow \text{S=O}$  y  $\text{O } 1s \rightarrow \sigma^* \text{ C=O}$  deben estar asociadas con mayor probabilidad a la zona cercana al continuo.



**Figura 6.9.** Espectro de rendimiento total de iones (TIY) para la molécula  $\text{ClC(O)OSO}_2\text{CF}_3$  tomado en la región de energías correspondiente al borde de absorción del nivel 1s del oxígeno.

El espectro TIY de la zona del flúor 1s mostrado en la Figura 6.10 fue medido desde 675,0 hasta 686,0 eV con un paso de 1,0 eV, luego desde 686,0 hasta 700,0 eV con un paso de 0,5 eV, y por último desde 700,0 hasta 715,0 eV con un paso de 1,0 eV. El tiempo de adquisición fue de 5 s durante cada paso de la medida.

Se promediaron 3 espectros. El espectro en esta zona se compone por una sola banda ubicada a 693,5 eV, que se asigna a la transición F 1s (C–F)  $\rightarrow \sigma^*$  (C–F), por comparación con otro tipo de moléculas conteniendo el grupo  $\text{CF}_3$ . Para la trifluoro acetona  $(\text{CF}_3)_2\text{C}=\text{O}$ <sup>8</sup> se encontró que la zona F 1s se caracteriza por tener una banda dominante correspondiente a la transición F 1s (C–F)  $\rightarrow \sigma^*$  (C–F) ubicada a 692,8 eV, en excelente correlación con el espectro obtenido en esta zona para el  $\text{ClC(O)OSO}_2\text{CF}_3$ .



**Figura 6.10.** Espectro de rendimiento total de iones (TIY) para la molécula  $\text{ClC(O)OSO}_2\text{CF}_3$  tomado en la región de energías correspondiente al borde de absorción del nivel 1s del flúor.

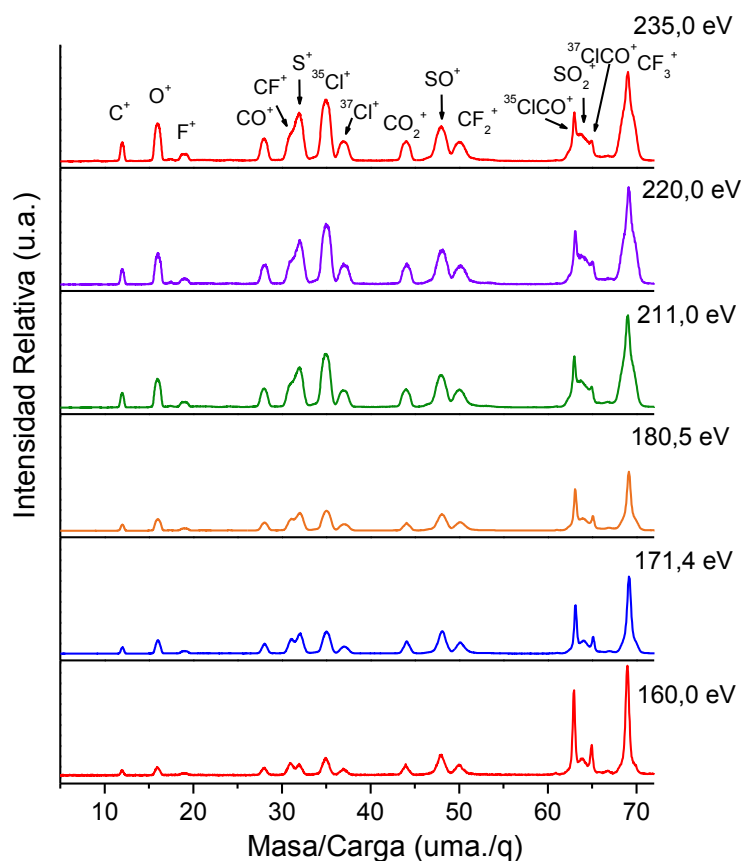
#### 6. 4. 2. 2. Espectros PEPICO (PHOTOELECTRON PHOTOION COINCIDENCE)

Se midieron varios espectros PEPICO en las regiones energéticas correspondientes a las transiciones de mayor intensidad en las regiones del azufre 2p y 2s, cloro 2p, carbono 1s, oxígeno 1s y flúor 1s para el compuesto

$\text{ClC(O)OSO}_2\text{CF}_3$ . Estos espectros permitieron conocer los diferentes procesos de fragmentación de la molécula excitada en un amplio rango de energía fotónica.

### Línea de luz TGM

En la Figura 6.11 se muestran los espectros PEPICO obtenidos en la línea de luz TGM y en la Tabla 6.2 se presentan las intensidades relativas de los fragmentos obtenidos de la integración de los picos en los espectros PEPICO. Como para los casos estudiados anteriormente, se midieron espectros a valores de energías por debajo de todos los umbrales de ionización.



**Figura 6.11.** Espectros PEPICO del  $\text{ClC(O)OSO}_2\text{CF}_3$  tomados a las energías correspondientes a las principales resonancias obtenidas en la línea de luz TGM.

**Tabla 6.2.** Áreas relativas (%) para los fragmentos iónicos obtenidos en los espectros PEPICO en las regiones de energía de los electrones S 2p, S 2s y Cl 2p en la molécula  $\text{ClC(O)OSO}_2\text{CF}_3$ , medidos en la línea TGM.

m/z	ion	Energía fotónica (eV)						
		160,0	171,4	180,5	211,0	220,0	235,0	294,0
12	$\text{C}^+$	0,9	1,3	1,4	1,5	1,5	1,7	1,4
16	$\text{O}^+$	2,3	4,2	4,7	5,1	4,9	5,8	4,8
17,5	$\text{Cl}^{2+}$	0,0	0,0	0,1	0,3	0,3	0,1	0,1
19	$\text{F}^+$	0,7	1,2	1,3	1,4	1,3	1,5	1,2
28	$\text{CO}^+$	2,4	3,2	3,7	3,9	3,8	4,0	3,6
31	$\text{CF}^+$	4,4	5,6	5,5	5,3	4,7	5,2	4,5
32	$\text{S}^+$	3,8	8,5	9,1	8,9	8,9	9,5	8,9
35	$\text{Cl}^+$	9,3	16,8	19,9	18,2	19,4	19,2	19,4
44	$\text{CO}_2^+$	3,0	4,4	3,0	3,8	4,0	3,9	3,9
48	$\text{SO}^+$	9,6	11,4	10,6	9,6	9,5	9,2	9,4
50	$\text{CF}_2^+$	4,8	5,7	5,5	5,2	5,2	5,2	5,1
63	$\text{ClCO}^+$	15,3	8,5	7,7	3,5	3,4	2,6	3,4
64	$\text{SO}_2^+$	16,5	10,6	13,2	11,1	9,8	10,4	11,0
69	$\text{CF}_3^+$	27,0	18,7	14,3	22,3	23,4	21,6	23,4

El área relativa de los fragmentos conteniendo Cl y S corresponde a la suma de las señales provenientes de los isotopómeros  $^{35}\text{Cl}$  y  $^{37}\text{Cl}$  y  $^{32}\text{S}$  y  $^{34}\text{S}$ .

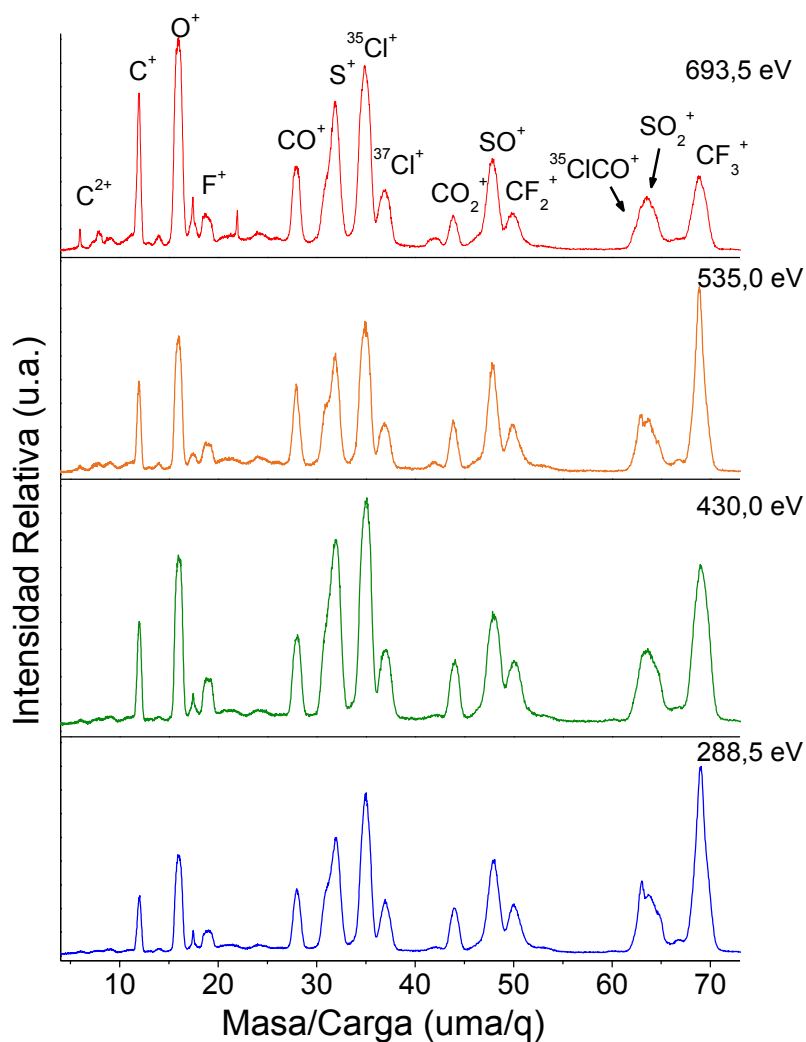
Los fragmentos más abundantes en las regiones electrónicas medidas en la línea de luz TGM fueron el ión  $\text{CF}_3^+$  (27,0 % a 160,0 eV y 23,4 % a 294,0 eV),  $\text{SO}_2^+$  (16,5 % a 160,0 eV y 11,0 % a 294,0 eV) y  $\text{ClCO}^+$  (15,3 % a 160,0 eV y 3,4 % a 294,0 eV).

Se puede observar la especie doblemente cargada  $\text{Cl}^{2+}$  (17,5 uma./q) en el espectro medido a 180,5 eV, aunque con muy baja intensidad. Es apreciable el aumento del fragmento atómico  $\text{Cl}^+$ , que a 160,0 eV tiene una abundancia relativa de 9,3 % y se incrementa hasta 19,4 % a 294,0 eV. Al aumentar las energías de

excitación no se notaron diferencias significativas en los espectros ni en los mecanismos específicos.

### Línea de luz SGM

En la Figura 6.12 se muestran los espectros PEPICO obtenidos en la línea SGM. Se integraron las señales de los iones para todas las energías fotónicas. En la Tabla 6.3 se muestran los valores relativos de cada señal según la variación de la energía fotónica.



**Figura 6.12.** Espectros PEPICO del  $\text{ClC(O)OSO}_2\text{CF}_3$  tomados a las energías correspondientes a las principales resonancias obtenidas en la línea de luz SGM.



**Tabla 6.3.** Áreas relativas (%) para los fragmentos iónicos obtenidos en los espectros PEPICO en las regiones de energía de los electrones C 1s, O 1s y F 1s en la molécula  $\text{ClC(O)OSO}_2\text{CF}_3$ , medidos en la línea SGM.

m/z	ion	Energía fotónica (eV)			
		288,5	430,0	535,0	693,5
6	$\text{C}^{2+}$	0,1	0,1	0,2	0,3
8	$\text{O}^{2+}$	0,2	0,2	0,6	1,1
9,5	$\text{F}^{2+}$	0,4	0,5	0,8	1,0
12	$\text{C}^+$	2,2	2,8	3,3	5,1
16	$\text{O}^+$	6,8	8,2	9,2	14,8
17,5	$\text{Cl}^{2+}$	0,6	0,6	0,8	1,4
19	$\text{F}^+$	2,2	2,8	2,6	2,4
22	$\text{CO}_2^{2+}$	0,2	0,0	1,1	0,3
28	$\text{CO}^+$	4,5	4,6	5,2	5,6
31	$\text{CF}^+$	4,7	5,8	4,3	3,5
32	$\text{S}^+$	10,0	10,6	8,8	11,6
35	$\text{Cl}^+$	20,0	21,4	19,8	22,9
44	$\text{CO}_2^+$	3,3	3,3	3,0	1,8
48	$\text{SO}^+$	9,9	9,2	9,8	9,1
50	$\text{CF}_2^+$	5,2	4,8	4,6	3,2
63	$\text{ClCO}^+$	6,7	4,2	6,3	0,3
64	$\text{SO}_2^+$	3,7	4,1	2,2	7,4
69	$\text{CF}_3^+$	19,3	16,8	17,5	8,3

El área relativa de los fragmentos conteniendo Cl y S corresponde a la suma de las señales provenientes de los isotómeros  $^{35}\text{Cl}$  y  $^{37}\text{Cl}$  y  $^{32}\text{S}$  y  $^{34}\text{S}$ .

Para los espectros PEPICO medidos en la línea SGM se encontró mayor cantidad de fragmentos iónicos doblemente cargados como por ejemplo  $\text{C}^{2+}$ ,  $\text{O}^{2+}$ ,  $\text{F}^{2+}$ ,  $\text{Cl}^{2+}$  y  $\text{CO}_2^{2+}$ . El ión  $\text{CF}_3^+$  continúa teniendo una elevada intensidad, que sin embargo disminuye al incrementar la energía, mientras que los iones  $\text{O}^+$ ,  $\text{Cl}^+$  y  $\text{S}^+$

se vuelven los más intensos. Se observaron pocas diferencias en las distintas energías medidas. Los iones ClCO<sup>+</sup> y CF<sub>3</sub><sup>+</sup> presentaron rendimientos relativos similares durante todas las energías medidas, observación que pone de manifiesto que la formación de estos iones es independiente del sitio de ionización que da origen a la especie cargada.

Los patrones de fragmentación son muy similares entre las diferentes regiones energéticas estudiadas. Es claro que los electrones de valencia en la molécula están naturalmente deslocalizados en los diferentes enlaces  $\pi$  y pueden generar la pérdida de la memoria del sitio inicial ionizado, como se discutió en los capítulos anteriores.

#### **6. 4. 2. 3. Espectros PEPICO (PHOTOELECTRON PHOTOION PHOTOION COINCIDENCE)**

Para una molécula poliatómica compleja, como lo es el ClC(O)OSO<sub>2</sub>CF<sub>3</sub>, se esperan diversas rutas de fotofragmentación, por lo cual se postulan diferentes mecanismos mediante el estudio de las diferentes islas de coincidencia obtenidas en los espectros PEPICO. Para la interpretación de los espectros se prestó especial atención a las coincidencias de mayor estadística y forma bien definida. Se presentan en la Tabla 6.4 las intensidades relativas extraídas de las coincidencias encontradas en los espectros PEPICO.

**Tabla 6.4.** Porcentaje de intensidad relativa para las islas de dobles coincidencias obtenidas de los espectros PEPIICO en función de la energía fotónica (en eV) para el  $\text{ClC(O)OSO}_2\text{CF}_3$ .

Coincidencia	% Intensidad relativa					
	171,4	211,0	235,0	288,5	535,0	693,5
$\text{SO}^+/\text{CF}_3^+$	13,5	11,7	10,8	10,7	5,9	3,7
$\text{Cl}^+/\text{CF}_3^+$	29,0	33,2	31,7	24,1	15,8	3,5
$\text{Cl}^+/\text{SO}^+$	18,1	14,7	13,3	13,6	8,7	6,5
$\text{CO}^+/\text{Cl}^+$	5,6	6,6	6,6	9,7	8,8	8,1
$\text{O}^+/\text{CF}_3^+$	5,9	5,6	5,7	5,7	3,4	0,0
$\text{O}^+/\text{SO}^+$	6,2	6,2	5,6	6,5	4,2	5,4
$\text{O}^+/\text{CO}^+$	6,8	5,9	6,4	6,3	6,0	9,1
$\text{C}^+/\text{Cl}^+$	6,5	6,3	6,8	10,5	14,1	15,0
$\text{C}^+/\text{O}^+$	8,4	9,7	13,1	13,0	33,1	48,7

Como se puede observar en la Tabla 6.4 la coincidencia más intensa se observa entre  $\text{Cl}^+$  y  $\text{CF}_3^+$ , con un porcentaje de abundancia de 29,0 % a 171,4 eV, que decrece hasta 3,5 % a 693,5 eV. La segunda coincidencia de mayor intensidad a 171,4 eV es aquella presentada entre los iones  $\text{Cl}^+$  y  $\text{SO}^+$  con un valor de 18,1 % de abundancia, que decrece hasta 6,5 % a 693,5 eV. También se encuentran islas de coincidencia que aumentan en intensidad al incrementar la energía, como por ejemplo  $\text{C}^+$  y  $\text{O}^+$  que a 171,4 eV tiene una abundancia de 8,4 % y aumenta hasta 48,7 % en la región de ionización de electrones 1s del flúor. De manera similar, la coincidencia entre  $\text{C}^+$  y  $\text{Cl}^+$  pasa de tener una intensidad de 6,5 % a 171,4 eV a una intensidad de 15 % a 693,5 eV. La disminución en intensidad de las coincidencias entre fragmentos de mayor tamaño y el aumento en intensidad de las coincidencias atómicas demuestra la importancia de los procesos de atomización al incrementar el valor de las energías incidentes.

Las coincidencias involucrando los iones  $\text{ClCO}^+$  y  $\text{SO}_2^+$  con otros iones no pudieron ser analizadas debido a que estos picos tienen una masa muy cercana,

por lo cual las islas de coincidencia solaparon lo que dificultó la medida de la pendiente experimental. El mismo caso sucedió con los iones  $\text{CF}^+$  y  $\text{S}^+$ .

### Mecanismos de fotofragmentación

La Tabla 6.5 muestra el análisis de las coincidencias más abundantes para las principales energías medidas. Se proponen, a partir del análisis de las pendientes, diferentes mecanismos de fragmentación producidos a partir de la ruptura de la molécula  $\text{ClC}(\text{O})\text{OSO}_2\text{CF}_3^{2+}$ .

**Tabla 6.5.** Mecanismos de fragmentación propuestos para el compuesto  $\text{ClC}(\text{O})\text{OSO}_2\text{CF}_3$ .

$\alpha$ exp	Coincidencia	Mecanismos propuestos	Denominación	$\alpha$ teórica
-1,2	$\text{SO}^+/\text{CF}_3^+$	<ul style="list-style-type: none"> <li><math>\text{ClC}(\text{O})\text{OSO}_2\text{CF}_3^{2+} \rightarrow \text{ClCOO}^+ + \text{SO}_2\text{CF}_3^{2+}</math></li> <li><math>\text{SO}_2\text{CF}_3^{2+} \rightarrow \text{SO}_2^+ + \text{CF}_3^+</math></li> <li><math>\text{SO}_2^+ \rightarrow \text{SO}^+ + \text{O}</math></li> </ul>	IV-SDDCS	-1,3
-1,2	$\text{Cl}^+/\text{CF}_3^+$	<ul style="list-style-type: none"> <li><math>\text{ClC}(\text{O})\text{OSO}_2\text{CF}_3^{2+} \rightarrow \text{ClCOO}^+ + \text{SO}_2\text{CF}_3^+</math></li> <li><math>\text{SO}_2\text{CF}_3^+ \rightarrow \text{SO}_2 + \text{CF}_3^+</math></li> <li><math>\text{ClCOO}^+ \rightarrow \text{Cl}^+ + \text{CO}_2</math></li> </ul>	IV- CSD	-1,2
-1,2	$\text{Cl}^+/\text{SO}^+$	$\text{ClC}(\text{O})\text{OSO}_2\text{CF}_3^{2+} \rightarrow \text{Cl}^+ + \text{SO}^+ + \text{F.N}$	Concertado	-1,0
-1,6	$\text{CO}^+/\text{Cl}^+$	<ul style="list-style-type: none"> <li><math>\text{ClC}(\text{O})\text{OSO}_2\text{CF}_3^{2+} \rightarrow \text{ClCOO}^{2+} + \text{SO}_2\text{CF}_3</math></li> <li><math>\text{ClCOO}^{2+} \rightarrow \text{Cl}^+ + \text{COO}^+</math></li> <li><math>\text{COO}^+ \rightarrow \text{CO}^+ + \text{O}</math></li> </ul>	IV-SDDCS	-1,6
-1,4	$\text{O}^+/\text{CF}_3^+$	$\text{ClC}(\text{O})\text{OSO}_2\text{CF}_3^{2+} \rightarrow \text{O}^+ + \text{CF}_3^+ + \text{F.N}$	Concertado	-1,0
-1,2	$\text{O}^+/\text{SO}^+$	$\text{ClC}(\text{O})\text{OSO}_2\text{CF}_3^{2+} \rightarrow \text{O}^+ + \text{SO}^+ + \text{F.N}$	Concertado	-1,0
-0,8	$\text{O}^+/\text{CO}^+$	$\text{ClC}(\text{O})\text{OSO}_2\text{CF}_3^{2+} \rightarrow \text{O}^+ + \text{CO}^+ + \text{F.N}$	Concertado	-1,0

-1,9	$\text{C}^+/\text{Cl}^+$	• $\text{ClC(O)OSO}_2\text{CF}_3^{2+} \rightarrow \text{ClCO}^{2+} +$	IV- SDDCS	-2,3
		$\text{OSO}_2\text{CF}_3$		
		$\text{ClCO}^{2+} \rightarrow \text{CO}^+ + \text{Cl}^+$		
		$\text{CO}^+ \rightarrow \text{O} + \text{C}^+$		
-2,0	$\text{C}^+/\text{O}^+$	$\text{ClC(O)OSO}_2\text{CF}_3^{2+} \rightarrow \text{C}^+ + \text{O}^+ + \text{F.N}$	Concertado	-1,0

IV: ruptura en cuatro cuerpos

CSD: Decaimiento Secundario en Competencia

SDDCS: Decaimiento Secundario luego de la separación de Cargas Diferida

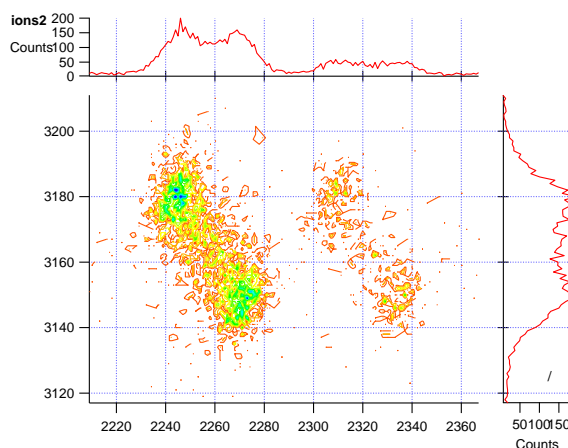
### Coincidencia entre los iones $\text{SO}^+$ y $\text{CF}_3^+$

El mecanismo de fragmentación más probable entre los iones  $\text{SO}^+$  y  $\text{CF}_3^+$  fue interpretado mediante una separación de cargas diferida en tres etapas. En el primer paso se forma el ion  $\text{SO}_2\text{CF}_3^{2+}$  a partir de la fragmentación del ion doblemente cargado  $\text{ClC(O)OSO}_2\text{CF}_3^{2+}$ . En la segunda etapa se forman los iones  $\text{CF}_3^+$  y  $\text{SO}_2^+$  debido a la ruptura del ion  $\text{SO}_2\text{CF}_3^{2+}$ . Finalmente el ion  $\text{SO}_2^+$  se fragmenta para formar el ion  $\text{SO}^+$  y un átomo de oxígeno. La pendiente experimental (-1,2) para esta coincidencia se relaciona adecuadamente con la pendiente teórica (-1,3) obtenida por el mecanismo planteado.

### Coincidencia entre los iones $\text{Cl}^+$ y $\text{CF}_3^+$

Esta coincidencia, que se muestra en la Figura 6.13 es una de las más abundantes para la mayoría de las energías de excitación. Decece en intensidad relativa al incrementar la energía, mientras que el valor de la pendiente se mantiene constante. El mecanismo que permitió explicar esta coincidencia fue un decaimiento secundario en competencia, en el cual se rompe inicialmente la molécula en dos partes, formando los iones  $\text{SO}_2\text{CF}_3^+$  y  $\text{ClCOO}^+$ . Puede resaltarse que este primer paso es similar al presentado en la coincidencia anterior, en donde la ruptura del enlace O–S da lugar a los dos fragmentos iniciales. Luego cada

fragmento formado se rompe nuevamente para producir los iones en coincidencia  $\text{CF}_3^+$  y  $\text{Cl}^+$ .



**Figura 6.13.** Gráfico de contorno de la coincidencia entre los iones  $\text{Cl}^+$  y  $\text{CF}_3^+$ , extraído del espectro PEPIPICO medido a 171,4 eV.

### Coincidencia entre los iones $\text{CO}^+$ y $\text{Cl}^+$

Al igual que en los casos anteriores, este mecanismo se inicia con la ruptura del enlace O–S. En la primera etapa se forma el ion doblemente cargado  $\text{ClC(O)O}^{2+}$ , que posteriormente se rompe para generar los iones  $\text{Cl}^+$  y  $\text{CO}_2^+$  y, en un último paso, esta especie se fragmenta formando  $\text{CO}^+$  como ion final. Este tipo de mecanismo sucede mediante un decaimiento secundario luego de la separación de cargas diferida. La pendiente obtenida teóricamente es de -1,6 y se encuentra en buen acuerdo con el valor experimental (-1,6).

### Coincidencia entre los iones $\text{C}^+$ y $\text{Cl}^+$

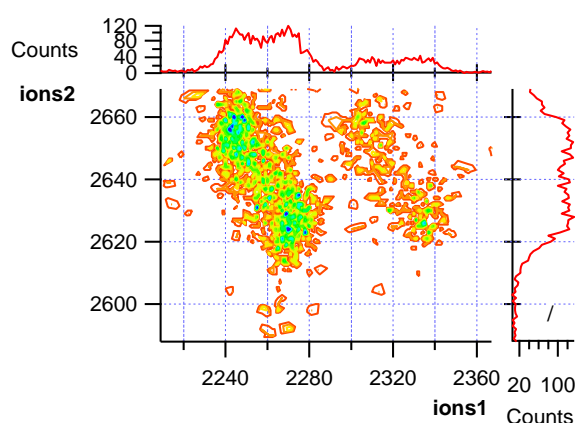
El porcentaje de esta coincidencia aumenta con la energía fotónica. Se espera que la producción de fragmentos atómicos se vea favorecida por el aumento en la energía incidente, con el concomitante incremento en los procesos

de atomización. Puede, no obstante, reconocerse mecanismos que conducen a una mejor interpretación de esta isla de coincidencia, que muestra una pendiente experimental bien definida de -1,9. Se postula un decaimiento secundario luego de la separación de cargas diferida, con pendiente teórica de -2,3, cercano al valor experimental. El mecanismo inicia con la formación del ion  $\text{ClC(O)}^{2+}$  debido a la ruptura de la molécula doblemente cargada. Luego este ion se fragmenta formando las especies  $\text{CO}^+$  y  $\text{Cl}^+$ , y finalmente la especie  $\text{CO}^+$  se rompe formando el ion atómico  $\text{C}^+$ .

### Coincidencia entre los iones $\text{Cl}^+/\text{SO}^+$ , $\text{O}^+/\text{CF}_3^+$ , $\text{O}^+/\text{CO}^+$ y $\text{C}^+/\text{O}^+$ , $\text{O}^+/\text{SO}^+$

Estas coincidencias se presentan cuando la muestra es excitada con radiación de energías en todo el rango estudiado. Sin embargo no se logró encontrar un mecanismo único que explicara la formación de estas coincidencias, por lo cual se plantea que las islas pudieron generarse a partir de varias rupturas concertadas.

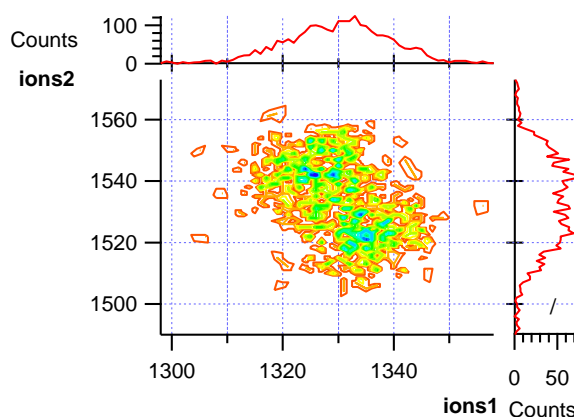
En la Figura 6.14 se muestra la isla de coincidencia entre  $\text{Cl}^+$  y  $\text{SO}^+$  obtenida a partir de los espectros PEPIPICO. Se puede observar una isla mayoritaria y al lado una isla de menor intensidad, debidas a los isótopos del cloro.



**Figura 6.14.** Gráfico de contorno de la coincidencia los iones  $\text{Cl}^+$  y  $\text{SO}^+$ , extraído del espectro PEPIPICO medido a 171,4 eV.

**Coincidencias atómicas:**

La isla de coincidencia para los iones atómicos  $\text{C}^+$  y  $\text{O}^+$  refleja la importancia de los procesos de atomización en los mecanismos de disociación del  $\text{ClC(O)OSO}_2\text{CF}_3^{2+}$ . Este tipo de proceso puede ser originado mediante varios eventos de múltiple disociación que conducen a la misma coincidencia atómica, lo que dificulta la asignación de un mecanismo de fragmentación único. En la Figura 6.15 se puede ver la isla de coincidencia experimental obtenida a partir de los espectros PEPICO.



**Figura 6.15.** Gráfico de contorno de la coincidencia entre los iones  $\text{C}^+$  y  $\text{O}^+$ , extraído del espectro PEPICO medido a 171,4 eV.

**6. 5. Referencias bibliográficas**

1. Johri, K. K.; Katsuhara, Y.; Desmarteau, D. D. Further reactions of chlorine(I) and bromine(I) trifluoromethanesulfonate and bromine(I) fluorosulfate. *J. Fluorine Chem.* **1982**, 19(3-6), 227-42.
2. Della Védova, C. O.; Downs, A. J.; Novikov, V. P.; Oberhammer, H.; Parsons, S.; Romano, R. M.; Zawadski, A. Fluorocarbonyl Trifluoromethanesulfonate,



- $\text{FC(O)OSO}_2\text{CF}_3$ : Structure and Conformational Properties in the Gaseous and Condensed Phases. *Inorg. Chem.* **2004**, 43(13), 4064-4071.
3. Della Védova, C. O.; Downs, A. J.; Moschione, E.; Parsons, S.; Romano, R. M. Chlorocarbonyl Trifluoromethanesulfonate,  $\text{ClC(O)OSO}_2\text{CF}_3$ : Structure and Conformational Properties in the Gaseous and Condensed Phases. *Inorg. Chem.* **2004**, 43(25), 8143-8149.
  4. Trautner, F.; Della Védova, C. O.; Romano, R. M.; Oberhammer, H. Gas phase structure and conformational properties of chlorocarbonyl trifluoromethanesulfonate,  $\text{ClC(O)OSO}_2\text{CF}_3$ . *J. Mol. Struct.* **2006**, 784(1-3), 272-275.
  5. Wang, X. P.; Tong, S. R.; Ge, M. F.; Wang, W. G.; Wang, D. X. Electronic structure and photoionization dissociation studies of chlorocarbonyl trifluoromethanesulfonate,  $\text{CF}_3\text{SO}_3\text{C(O)Cl}$ . *J. Mol. Struct.* **2012**, 1023, 37-42.
  6. Hitchcock, A. P.; Urquhart, S. G.; Rightor, E. G. Inner-shell spectroscopy of benzaldehyde, terephthalaldehyde, ethyl benzoate, terephthaloyl chloride and phosgene: Models for core excitation of poly(ethylene terephthalate). *J. Phys. Chem.* **1992**, 96, 8736-8750.
  7. Lessard, R.; Cuny, J.; Cooper, G.; Hitchcock, A. P. Inner-shell excitation of gas phase carbonates and  $\alpha,\gamma$ -dicarbonyl compounds. *Chem. Phys.* **2007**, 331, 289-303.
  8. Robin, M. B.; Ishii, I.; McLaren, R.; Hitchcock, A. P. Fluorination effects on the inner-shell spectra of unsaturated molecules. *J. Electron. Spectrosc. Relat. Phenom.* **1988**, 47, 53-92.

## Capítulo

**7**

---

**CLORURO DE PIROSULFURILO, ClSO<sub>2</sub>OSO<sub>2</sub>Cl**

En este capítulo se estudian las propiedades electrónicas del ClSO<sub>2</sub>OSO<sub>2</sub>Cl. Se presentan los resultados del espectro fotoelectrónico y estudios utilizando técnicas derivadas del uso de radiación sincrotrón. Las medidas realizadas permitieron conocer los procesos de fotoionización, fotofragmentación y fotoevolución en las regiones de energía correspondientes a los electrones de valencia y de capas internas. Este compuesto fue estudiado en el Capítulo 2, en donde se discutió la relevancia medio ambiental, sus métodos de obtención así como sus propiedades conformacionales utilizando herramientas experimentales y teóricas.

**7. 1. Espectro fotoelectrónico (PES)**

Se investigaron las propiedades electrónicas de la molécula ClSO<sub>2</sub>OSO<sub>2</sub>Cl mediante el estudio del espectro fotoelectrónico, lo que permitió la determinación de las energías de los primeros potenciales de ionización.

La interpretación y asignación del espectro fotoelectrónico fue realizado con la ayuda de cálculos teóricos utilizando tres tipos de combinaciones, OVGF/6-311+G(d), P3/6-311+G(d) método que demostró buena correlación en compuestos conteniendo el grupo X-SO<sub>2</sub>- (X = halógeno)<sup>1</sup> y OVGF/6-311++G(3df). El último método se llevó a cabo con el fin de explorar posibles correlaciones con los espectros fotoelectrónicos para las especies ClSO<sub>2</sub>Cl, ClSO<sub>2</sub>NCO y ClSO<sub>2</sub>N<sub>3</sub>.<sup>2</sup> Utilizando la estructura optimizada de mayor estabilidad obtenida en el capítulo 2,

Utilizando la estructura optimizada de mayor estabilidad obtenida en el capítulo 2, se calcularon los valores para las energías de ionización verticales así como el carácter de los orbitales moleculares involucrados en las ionizaciones. Los potenciales de ionización experimentales, las energías de ionización verticales teóricas y los caracteres de los orbitales moleculares de valencia se muestran en la Tabla 7.1 En la Figura 7.1 se muestra la representación esquemática de los 12 orbitales moleculares ocupados de mayor energía obtenidos del cálculo NBO (Natural Bond Orbital) utilizando la base 6-311+G(d).

Tabla 7.1. Potencial de ionización experimental, energías de ionización vertical teórica y carácter de los orbitales moleculares de valencia para el  $\text{ClSO}_2\text{OSO}_2\text{Cl}$

Banda	IP exp (eV) <sup>a</sup>	E <sub>v</sub> (eV)			Orbitales Moleculares	Asignación
		OVGF/6- 311+G(d)	P3/6- 311+G(d)	OVGF/6- 311++G(3df)		
1	12,25	12,77	12,64	12,94	28 (HOMO)	$n_{\text{O}} (s=0)$
2	12,57	12,85	12,71	13,03	27 (HOMO-1)	$n_{\text{O}} (s=0)$
3	12,89	13,03	13,05	13,18	26 (HOMO-2)	$n_{\text{O}} (s=0)$
4	13,12	13,16	13,19	13,34	25 (HOMO-3)	$n_{\text{O}} (s=0)$
5	13,44	13,72	13,48	13,91	24 (HOMO-4)	$n_{\text{O}} (s=0)$
6	13,61	13,83	13,46	13,97	23 (HOMO-5)	$n_{\text{O}} (s=0)$
7	14,00	14,18	13,74	14,30	22 (HOMO-6)	$n_{\text{O}} (s=0)$
8	14,16	14,42	14,15	14,58	21 (HOMO-7)	$n_{\text{O}} (s=0)$
9	14,40	14,72	14,27	14,85	20 (HOMO-8)	$n_{\text{Cl}}$
10	14,80	14,86	14,41	15,00	19 (HOMO-9)	$n_{\text{Cl}}$
11	15,12	15,09	14,63	15,21	18 (HOMO-10)	$n_{\text{Cl}}$
12	15,36	15,78	15,24	15,91	17 (HOMO-11)	$n_{\text{Cl}}$

<sup>a</sup> Los valores tabulados fueron obtenidos por deconvolución del espectro (ver Figura 7.1)

En la Figura 7.1 se muestra el espectro fotoelectrónico obtenido para el compuesto  $\text{ClSO}_2\text{OSO}_2\text{Cl}$ . Como puede apreciarse en la figura, el espectro muestra una compleja estructura con bandas poco definidas, debido posiblemente al

carácter de los orbitales involucrados en el proceso. El espectro presenta picos superpuestos correspondientes a la ionización de diferentes electrones de valencia. Para facilitar su interpretación se realizó la deconvolución del espectro, empleando bandas lorentzianas. El resultado de la deconvolución se presenta en la Figura 7.1, superpuesto al espectro experimental.

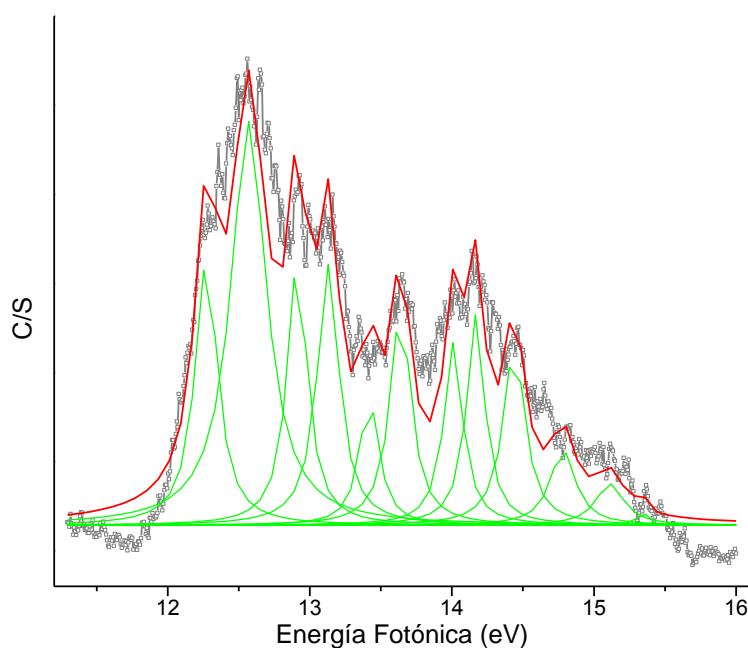


Figura 7.1. Espectro fotoelectrónico (PES) del  $\text{ClSO}_2\text{OSO}_2\text{Cl}$ . Espectro experimental (en gris), bandas deconvolucionadas (trazo verde) y sumatoria de las bandas deconvolucionadas individuales (trazo rojo).

El espectro experimental muestra un grupo de bandas poco resueltas y sumado a esto se encuentra que el carácter de dichas transiciones es equivalente para las 8 primeras bandas y los valores teóricos de energía son bastante cercanos. Las primeras bandas de ionización son asignadas a procesos de ionización de pares libres formalmente localizados sobre cada átomo de oxígeno unido a un azufre  $n_0$  ( $\text{S}=\text{O}$ ). En tanto, las últimas 4 bandas correspondientes a los orbitales HOMO -8, -9, -10 y -11 ubicadas a mayores energías, se hacen menos definidas y menos intensas, lo que no facilita una asignación unívoca.

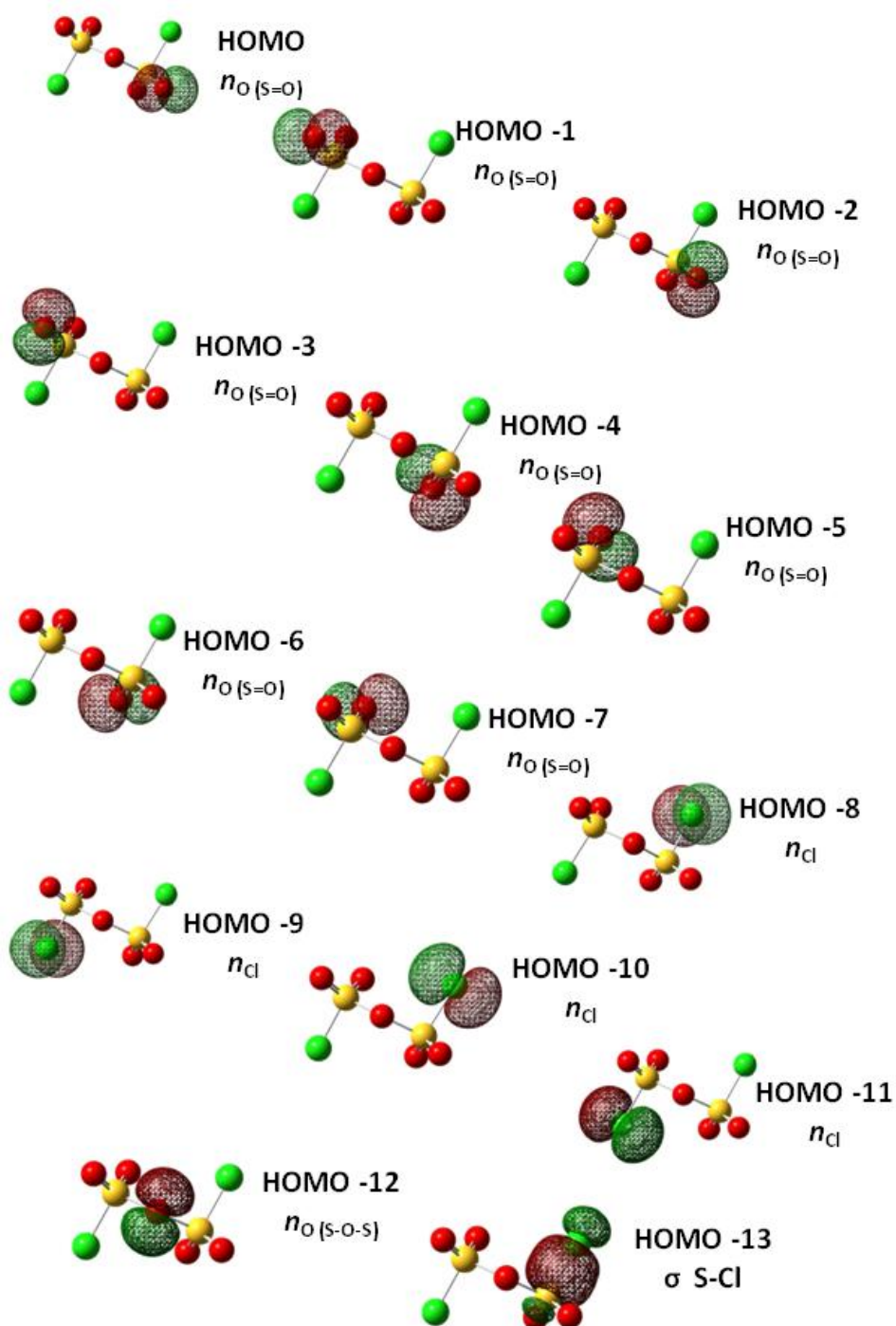


Figura 7.2. Caracteres de los últimos orbitales moleculares ocupados para la especie  $\text{ClSO}_2\text{OSO}_2\text{Cl}$ , obtenidos con el modelo B3P86/6-311+G(d).

El valor experimental del primer potencial de ionización fue comparado con los valores para especies relacionadas. En la Tabla 7.2 se puede ver que el valor del primer PI para el  $\text{ClSO}_2\text{OSO}_2\text{Cl}$  está de acuerdo con los valores reportados para moléculas relacionadas.

**Tabla 7.2.** Valores del primer potencial de ionización en eV para moléculas relacionadas.

Molécula	Potencial de Ionización (eV)	Referencia
$\text{SO}_2$	12,50	4
$\text{SO}_2\text{Cl}_2$	12,41	4
$\text{ClSO}_2\text{NCO}$	12,02	2
$\text{ClSO}_2\text{N}_3$	11,43	2
$\text{FSO}_2\text{NCO}$	12,3	6
$\text{ClSO}_2\text{OSO}_2\text{Cl}$	12,25	Este trabajo

## 7. 2. Estudios teóricos

Utilizando la estructura del conformero más estable para el  $\text{ClSO}_2\text{OSO}_2\text{Cl}$  obtenida en el Capítulo 2 se realizaron cálculos teóricos siguiendo los mismos procedimientos utilizados en los capítulos anteriores. Se llevaron a cabo cálculos de optimización y frecuencias IR para el estado catiónico +1 resultados que serán discutidos más adelante.

### Cálculos NBO

Se realizaron cálculos NBO para el mínimo más estable empleando el modelo B3P86/6-311+G(d), con la finalidad de obtener los caracteres de los orbitales moleculares desocupados de menor energía. La Figura 7.3 muestra el carácter de los 8 orbitales moleculares desocupados de menor energía. Los orbitales LUMO y LUMO+1 tienen un carácter  $\sigma^*$  S–Cl, seguidos por dos orbitales

desocupados (LUMO +2 y +3) correspondientes a orbitales  $\sigma^*$  S–O. Los orbitales desocupados LUMO +4 a +7 tienen un carácter  $\sigma^*$  S=O, como se muestra en la Figura 7.3.

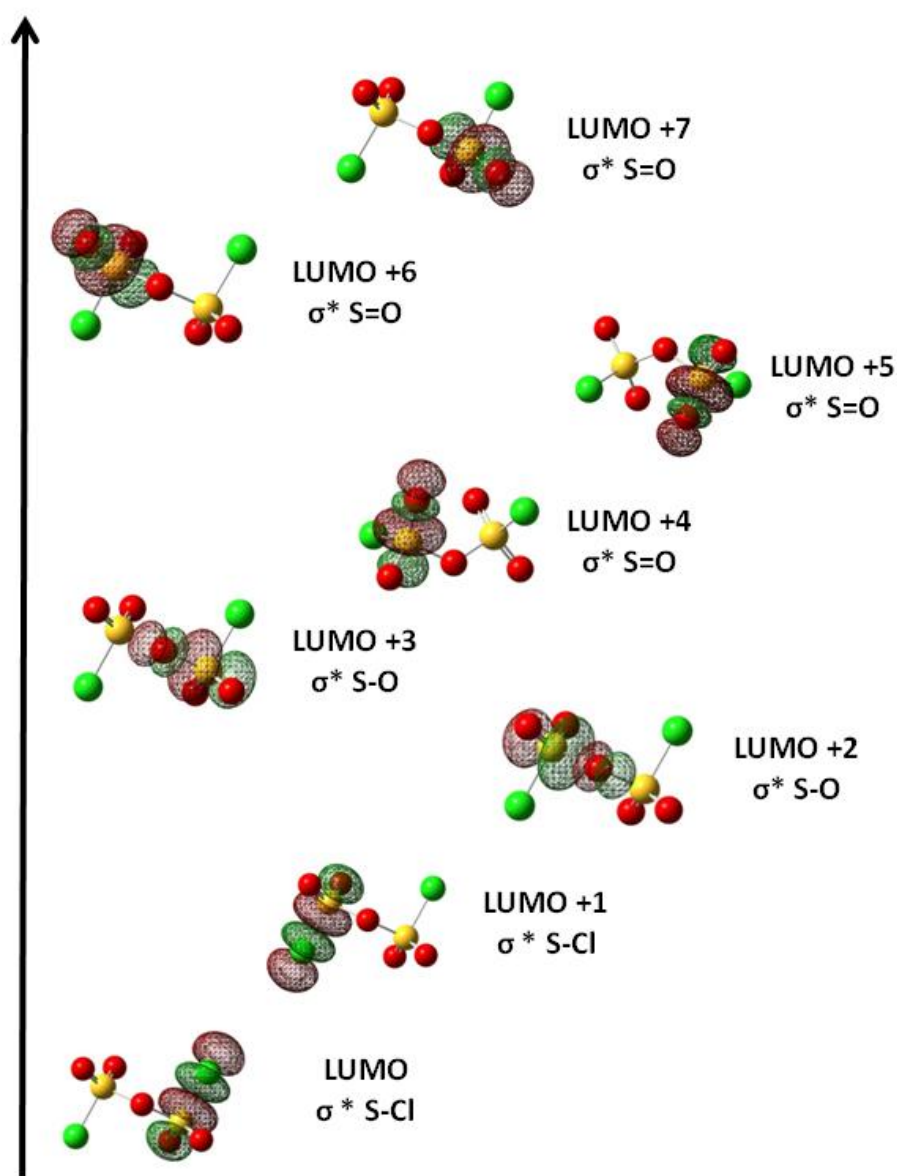
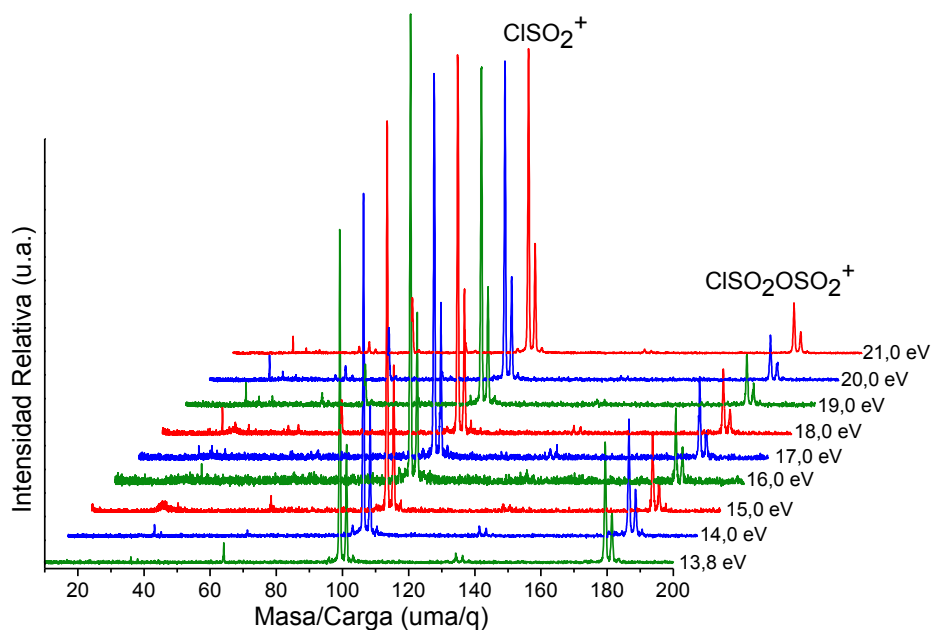


Figura 7.3. Caracteres de los principales orbitales moleculares desocupados de más baja energía para la especie  $\text{ClSO}_2\text{OSO}_2\text{Cl}$ , empleando el modelo B3P86/6-311+G(d).

### 7.3. Estudios derivados de la utilización de radiación sincrotrón

#### 7.3.1. Región electrónica de valencia

Las medidas de los espectros PEPICO obtenidos en las zonas electrónicas de valencia se iniciaron en 13,8 eV. A partir de 14,0 eV se fue incrementando la energía en 1,0 eV hasta llegar a una energía final de 21,0 eV. Se realizó la asignación iónica completa y la integración de las áreas relativas de los picos presentes en los espectros PEPICO para cada energía incidente.



**Figura 7.4.** Espectros PEPICO del  $\text{ClSO}_2\text{OSO}_2\text{Cl}$  medidos a energías fotónicas correspondientes a la región electrónica de valencia.



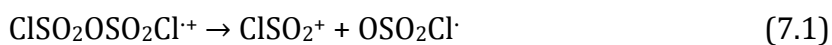
**Tabla 7.3.** Áreas integradas (expresadas en %) para los iones encontrados en los espectros PEPICO obtenidos para diferentes energías en la región de valencia para la molécula  $\text{ClSO}_2\text{OSO}_2\text{Cl}$ .

m/z	ion	Energía Fotónica (eV)								
		13,8	14,0	15,0	16,0	17,0	18,0	19,0	20,0	21,0
48	$\text{SO}^+$	0,5	-	-	-	-	1,0	0,0	1,4	1,8
51	$\text{ClO}^+$	-	-	-	-	-	1,4	3,7	4,1	4,2
64	$\text{SO}_2^+$	2,9	2,0	2,0	0,0	2,8	5,1	10,7	13,5	14,1
80	$\text{SO}_3^+$	-	1,2	-	-	-	-	2,6	3,0	3,7
99	$\text{ClSO}_2^+$	70,8	73,0	82,8	85,5	81,9	80,4	72,3	68,1	65,2
179	$\text{ClSO}_2\text{OSO}_2^+$	25,8	23,8	15,3	14,5	15,3	12,2	10,7	9,9	11,0

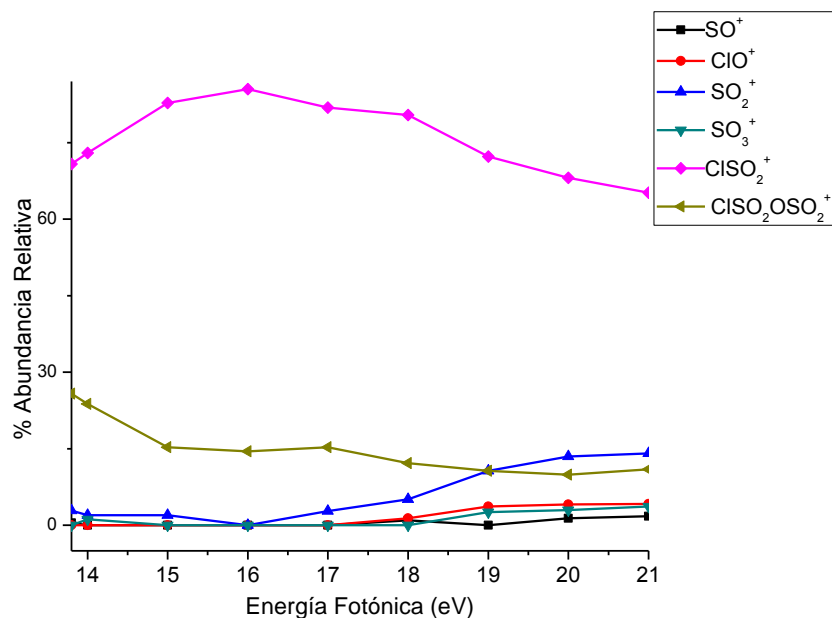
El área relativa de los fragmentos conteniendo Cl y S corresponde a la suma de las señales provenientes de los isotopómeros  $^{35}\text{Cl}$  y  $^{37}\text{Cl}$  y  $^{32}\text{S}$  y  $^{34}\text{S}$ .

En los espectros PEPICO medidos en la zona de valencia se observan dos cationes cuyas intensidades dominan los espectros en todo el rango de energías fotónicas, con pequeñas variaciones en las áreas relativas en las diferentes energías medidas. El primer potencial de ionización se determinó experimentalmente a 12,25 eV. Es por esto que pueden observarse iones en los espectros PEPICO desde las primeras energías medidas; sin embargo no se observa la señal para el ión molecular  $\text{M}^+$ . Los dos cationes dominantes son  $\text{ClSO}_2^+$  y  $\text{ClSO}_2\text{OSO}_2^+$ .

La señal generada por la pérdida de un átomo de cloro en la molécula, correspondiente al ión  $\text{ClSO}_2\text{OSO}_2^+$  ( $\text{M}-\text{Cl}$ ), se observa en todo el rango de energías, disminuyendo su intensidad relativa al aumentar la energía incidente. El ión  $\text{ClSO}_2^+$  es el fragmento más abundante, y se produce a partir de la ruptura de uno de los enlaces simples  $\text{S}-\text{O}$ . Por lo tanto, la principal ruta de fragmentación del cloruro de piro-sulfurilo en la zona de valencia puede describirse a través de la ecuación 7.1:



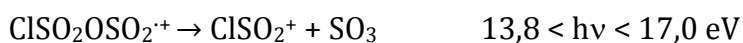
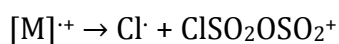
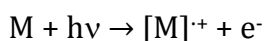
Al incrementar la energía se observa la aparición de los iones  $\text{SO}_2^+$  y  $\text{SO}_3^+$ , indicando la apertura de nuevos caminos de fragmentación. En la Figura 7.5 se puede ver la variación en la intensidad relativa de cada ión con respecto a la energía incidente.

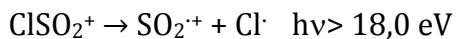


**Figura 7.5.** Intensidad relativa (%) de los iones observados en los espectros PEPICO como función de la energía fotónica entre 13,8 y 21,0 eV para el  $\text{ClSO}_2\text{OSO}_2\text{Cl}$ .

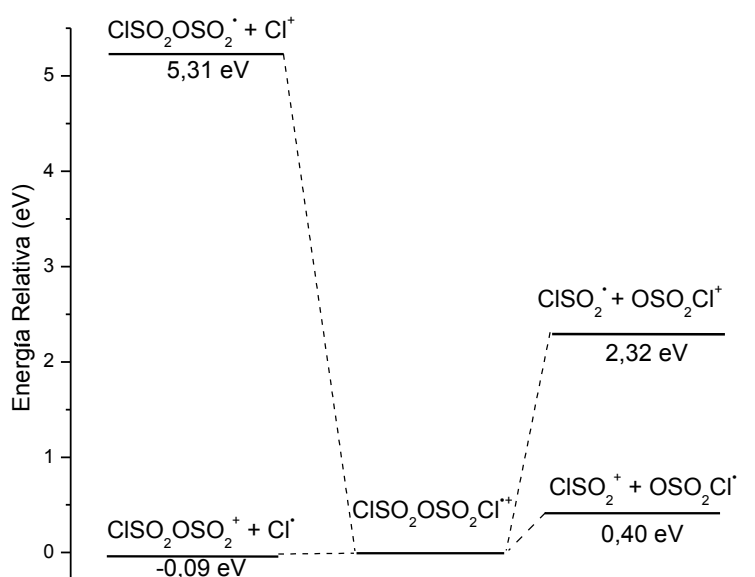
En la zona entre 13,8 y 17,0 eV el comportamiento de los iones  $\text{M-Cl}^+$  y  $\text{ClSO}_2^+$  parece estar relacionado, cuando aumenta el  $\text{ClSO}_2^+$ , disminuye el  $\text{ClSO}_2\text{OSO}_2^+$ . Este comportamiento podría estar asociado con la formación de una molécula de  $\text{SO}_3$ . Luego de 18,0 eV, la disminución del  $\text{ClSO}_2^+$  parece relacionarse con el aumento en el ión  $\text{SO}_2^+$ .

Teniendo en cuenta lo anterior se pueden sugerir los siguientes mecanismos:





Se realizaron cálculos computacionales utilizando la aproximación UB3LYP/6-311+G(d) para obtener el perfil de energías de las posibles disociaciones del radical catión  $\text{ClSO}_2\text{OSO}_2\text{Cl}^+$ . Este perfil se llevó a cabo relacionando los iones obtenidos en los espectros PEPICO, tomando en cuenta las rupturas que dieron lugar a los dos iones más abundantes, el  $\text{ClSO}_2\text{OSO}_2^+$  y  $\text{ClSO}_2^+$ .



**Figura 7.6.** Perfil de energías teórico para la especie  $\text{ClSO}_2\text{OSO}_2\text{Cl}$ .

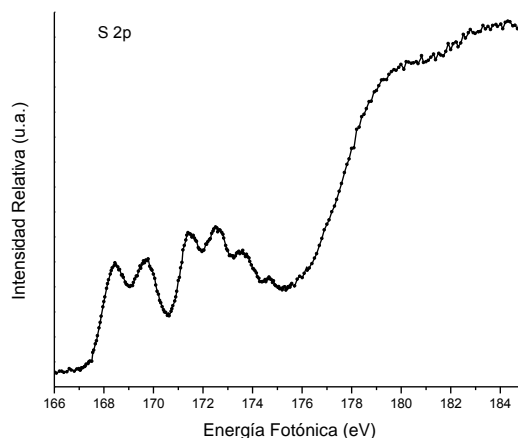
La Figura 7.6 muestra que la ruptura de uno de los enlaces S–O está favorecida, formando los iones  $\text{ClSO}_2^+$  con mayor probabilidad que si se formara el ión  $\text{ClSO}_2\text{O}^+$ . También se puede ver como la ruptura del enlace S–Cl formando el ión  $\text{ClSO}_2\text{OSO}_2^+$  y liberando el átomo de cloro sin carga es mucho más favorable que si la carga positiva la llevara el ión  $\text{Cl}^+$ .

### 7.3.2. Región electrónica de capa interna

#### 7.3.2.1. Rendimiento total de iones (TIY)

Los espectros de rendimiento total de iones, TIY, fueron medidos en las líneas TGM y SGM. A partir de estos espectros, se obtuvieron las energías de los umbrales de ionización y las resonancias para los electrones del azufre 2p y 2s y cloro 2p en la línea TGM, mientras que se utilizó la línea de luz SGM para estudiar el umbral y resonancias del oxígeno 1s.

Los espectros que se presentan en las Figuras 7.7 a 7.9, tomados en la línea de luz TGM, permitieron determinar los umbrales de ionización de los electrones del azufre 2p y 2s y cloro 2p.

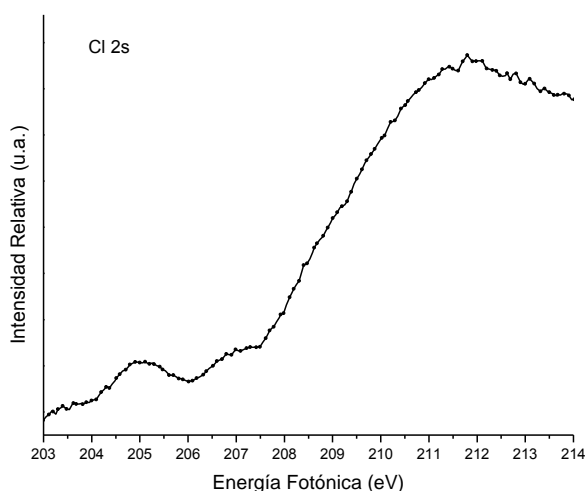


**Figura 7.7.** Espectro de rendimiento total de iones (TIY) para la molécula  $\text{ClSO}_2\text{OSO}_2\text{Cl}$  tomado en la región de energías correspondiente al borde de absorción del nivel 2p del azufre.

El espectro de la Figura 7.7 es el resultado del promedio de dos medidas. La energía se varió en 3 intervalos, desde 165,0 hasta 167,0 eV, con un paso de

energía de 0,1 eV, entre 167,0 y 175,5 eV con un paso de 0,05 eV, y finalmente desde 175,5 hasta 185,0 eV con un paso de 0,1 eV. El tiempo de adquisición fue de 5 s. En todos los intervalos las rendijas se mantuvieron con una apertura de 250  $\mu\text{m}$  y la presión en un valor de  $3,3 \times 10^{-6}$  mbar.

La región electrónica correspondiente a los electrones 2p del azufre presenta cinco resonancias bien definidas previas al umbral de ionización ubicadas a 168,4, 169,8, 171,4, 172,3 y 173,7 eV, acompañadas de un pequeño hombro a 174,7 eV. El umbral de ionización se observa a 182,4 eV. Los picos de resonancia debidos al acoplamiento espín-órbita se observan sin la correspondiente relación de intensidades esperadas. Esto puede ser debido al solapamiento de bandas de los términos  $2p_{3/2}$  y  $2p_{1/2}$  para diferentes transiciones. Se pueden presentar tres tipos de transiciones en esta zona  $\text{S } 2p \rightarrow \text{LUMO}$  ó  $\text{LUMO} + 1 \sigma^*(\text{S}-\text{Cl})$ ,  $\text{S } 2p \rightarrow \text{LUMO} + 2$  ó  $+3 \sigma^*(\text{S}-\text{O})$  y  $\text{S } 2p \rightarrow \text{LUMO} + 4$  a  $+7 \sigma^*(\text{S}=\text{O})$ .

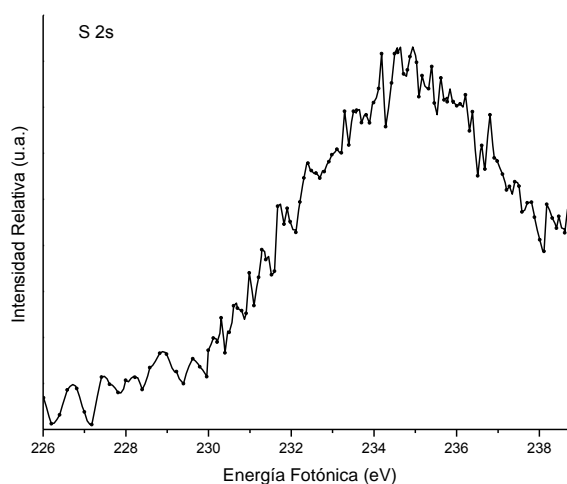


**Figura 7.8.** Espectro de rendimiento total de iones (TIY) para la molécula  $\text{ClSO}_2\text{OSO}_2\text{Cl}$  tomado en la región de energías correspondiente al borde de absorción del nivel 2p del cloro.

El espectro de la Figura 7.8 es el promedio de dos medidas. Se varió la energía entre 202,0 y 214,0 eV, con un paso de energía de 0,1 eV y un tiempo de

adquisición de 5 s. La presión y las rendijas se mantuvieron igual que en el espectro anterior.

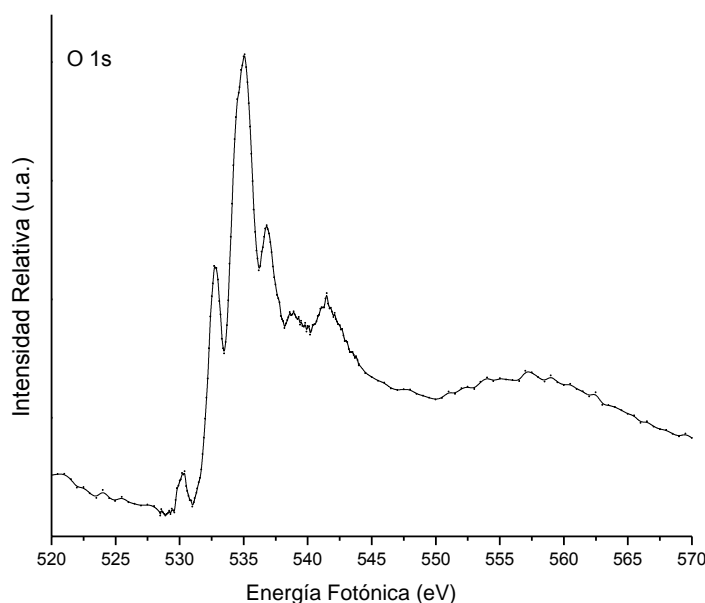
El cloro 2p presenta una pequeña señal a 204,9 eV y el umbral de ionización aparece a 212,4 eV. Esta transición se interpretó como la transición de electrones ubicados en la capa 2p del cloro hacia los orbitales LUMO y LUMO +1, que corresponden a orbitales  $\sigma^*$  S–Cl. Para las especies relacionadas  $\text{SCl}_2$ ,  $\text{S}_2\text{Cl}_2$ ,  $\text{SOCl}_2$  y  $\text{SO}_2\text{Cl}_2$  también se encontró que la primera transición más probable se da hacia orbitales desocupados del tipo  $\sigma^*$  S–Cl.<sup>5</sup>



**Figura 7.9.** Espectro de rendimiento total de iones (TIY) para la molécula  $\text{ClSO}_2\text{OSO}_2\text{Cl}$  tomado en la región de energías correspondiente al borde de absorción del nivel 2s del azufre.

El espectro de la Figura 7.9 fue medido desde 225,0 eV hasta 230 eV con un paso de energía de 0,2 eV, desde 230,0 eV hasta 239,0 eV con un paso de 0,1 eV y desde 239,0 eV hasta 244,0 eV con un paso de 0,1 eV. El tiempo de adquisición fue de 5 s en todas las etapas. La medida se realizó por duplicado y luego fue promediada; los demás parámetros se mantuvieron iguales que en los casos anteriores. El pico ubicado a 234,9 eV es asignado al umbral de ionización

correspondiente a la ionización de electrones 2s del azufre presentes en la molécula  $\text{ClSO}_2\text{OSO}_2\text{Cl}$ .



**Figura 7.10.** Espectro de rendimiento total de iones (TIY) para la molécula  $\text{ClSO}_2\text{OSO}_2\text{Cl}$  tomado en la región de energías correspondiente al borde de absorción del nivel 1s del oxígeno.

La Figura 7.10 muestra el espectro TIY en la región del umbral de los electrones 1s del oxígeno medido en la línea de luz SGM, desde 510,0 eV hasta 528,5 eV con un paso de 0,5 eV, desde 528,5 hasta 544,0 eV con un paso de 0,5 eV y desde 544,0 hasta 570,0 eV con un paso de 0,5 eV. El tiempo de adquisición fue de 8 s, las rendijas se abrieron a 100  $\mu\text{m}$  y la presión fue mantenida en  $2,6 \times 10^{-6}$  mbar. Las medidas se realizaron por duplicado. Este espectro se compone por un complejo sistema de bandas solapadas entre sí ubicadas a 530,2, 530,2, 532,8, 535,0, 536,9, 538,8 y 541,5 eV, que pueden ser debidas a las transiciones características de los cinco diferentes átomos de oxígeno presentes en la molécula,

como por ejemplo  $O\ 1s \rightarrow \sigma^* (S-O)$  ó  $O\ 1s \rightarrow \sigma^* (S=O)$ . El umbral de ionización se presenta a 557,3 eV.

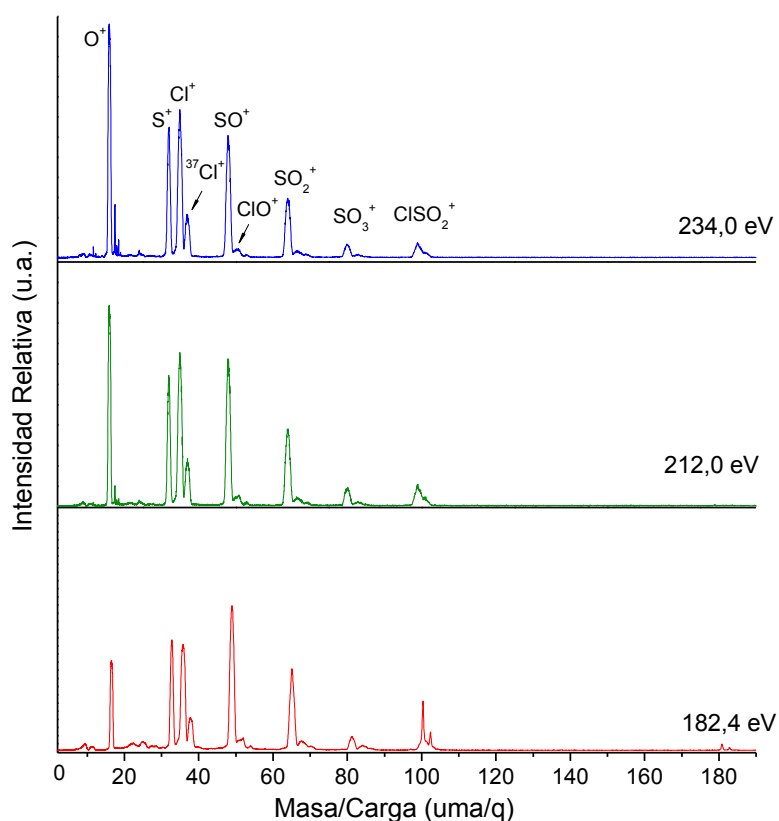
### **7. 3. 2. 2. Espectros PEPICO (PHOTOELECTRON PHOTOION COINCIDENCE)**

Se midieron varios espectros PEPICO en las líneas TGM y SGM que incluyen las transiciones más importantes en las regiones de energía correspondientes a los electrones del azufre 2p y 2s, cloro 2p y oxígeno 1s para la molécula ClSO<sub>2</sub>OSO<sub>2</sub>Cl.

#### **Línea de luz TGM**

Los espectros PEPICO medidos en la línea de luz TGM se muestran en la Figura 7.11. En la Tabla 7.4 se presentan los valores relativos del área de los principales fragmentos iónicos según la variación de la energía alrededor de los umbrales de ionización 2p y 2s del azufre y 2p del cloro medidos en la línea TGM.





**Figura 7.11.** Espectros PEPICO del  $\text{ClSO}_2\text{OSO}_2\text{Cl}$  medidos a energías fotónicas correspondientes a las regiones electrónicas del azufre 2p y 2s y cloro 2p.

**Tabla 7.4.** Áreas relativas (%) para los fragmentos iónicos obtenidos en el espectro PEPICO siguiendo las energías fotónicas de los bordes de absorción S 2p, S 2s y Cl 2p presentes en la molécula  $\text{ClSO}_2\text{OSO}_2\text{Cl}$ .

m/z	ion	Energía Fotónica (eV)		
		182,4	212,0	234,0
16	$\text{O}^+$	13,4	20,3	25,0
17,5	$\text{Cl}^{2+}$	0,6	0,6	0,9
24	$\text{SO}^{2+}$	2,8	1,1	1,1
32	$\text{S}^+$	14,2	14,6	15,3
35	$\text{Cl}^+$	24,6	29,5	29,2
48	$\text{SO}^+$	21,1	18,3	16,0

51	$\text{ClO}^+$	2,6	1,0	0,8
64	$\text{SO}_2^+$	13,2	10,3	8,6
80	$\text{SO}_3^+$	3,3	2,5	1,9
99	$\text{ClSO}_2^+$	3,8	1,8	1,2
179	$\text{ClSO}_2\text{OSO}_2^+$	0,6	0,0	0,0

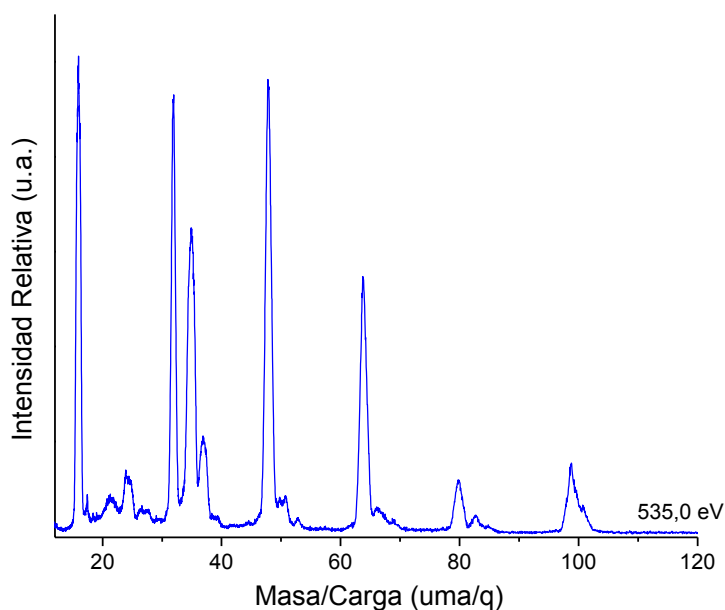
El área relativa de los fragmentos conteniendo Cl y S corresponde a la suma de las señales provenientes de los isotopómeros  $^{35}\text{Cl}$  y  $^{37}\text{Cl}$  y  $^{32}\text{S}$  y  $^{34}\text{S}$ .

A los valores de energía medidos en la línea de luz TGM no fue observada la señal correspondiente al ión molecular  $\text{M}^+$ . Tampoco se observaron patrones de fragmentación predominantes para una energía específica. La producción de la mayoría de los fragmentos fue considerada independiente del sitio de excitación de la molécula.

Dentro de los iones con mayor intensidad se encuentran fragmentos atómicos como  $\text{O}^+$ ,  $\text{S}^+$  y  $\text{Cl}^+$ . Los iones  $\text{S}^+$  y  $\text{Cl}^+$  no varían significativamente en intensidad entre las energías medidas, mientras que el ión  $\text{O}^+$  aumenta llegando casi a duplicar su intensidad en la zona de 234,0 eV. Se encontraron iones de mayor tamaño, como por ejemplo el fragmento  $\text{ClSO}_2^+$  que proviene de la ruptura del enlace S–O central en la molécula. También se observan los iones  $\text{SO}^+$ ,  $\text{SO}_2^+$  y  $\text{SO}_3^+$  los cuales decrecen en intensidad al irradiar con mayores energías. También se observan las especies doblemente cargadas  $\text{Cl}^{2+}$  y  $\text{SO}^{2+}$ .

### Línea de luz SGM

En esta línea de luz se midió la zona energética correspondiente a los electrones ubicados 1s del oxígeno. El espectro PEPICO medido se muestra en la Figura 7.12.



**Figura 7.12.** Espectro PEPICO del  $\text{ClSO}_2\text{OSO}_2\text{Cl}$  medido a la energía fotónica correspondiente a la región electrónica 1s del oxígeno.

**Tabla 7.5.** Áreas relativas (%) para los fragmentos iónicos obtenidos en el espectro PEPICO siguiendo la energía fotónica del borde de absorción 1s de los átomos de oxígeno presentes en la molécula  $\text{ClSO}_2\text{OSO}_2\text{Cl}$ .

m/z	ión	Energía fotónica (eV)
		535,0
16	$\text{O}^+$	22,0
17,5	$\text{Cl}^{2+}$	1,1
24	$\text{SO}^{2+}$	4,8
32	$\text{S}^+$	14,8
35	$\text{Cl}^+$	22,0
48	$\text{SO}^+$	17,6
51	$\text{ClO}^+$	2,1
64	$\text{SO}_2^+$	9,6
80	$\text{SO}_3^+$	2,3
99	$\text{ClSO}_2^+$	3,7

El área relativa de los fragmentos conteniendo Cl y S corresponde a la suma de las señales provenientes de los isotopómeros  $^{35}\text{Cl}$  y  $^{37}\text{Cl}$  y  $^{32}\text{S}$  y  $^{34}\text{S}$ .

En la zona de excitación de electrones 1s del O se observa una alta contribución de iones atómicos. La producción de iones  $\text{O}^+$  es igual a la de iones  $\text{Cl}^+$ . Los fragmentos de mayores tamaños disminuyen su intensidad. Al irradiar la muestra con radiación de mayores valores de energía se generan picos más anchos y menos resueltos.

### 7.3.2.3. Espectros PEPICO (PHOTOELECTRON PHOTOION PHOTOION COINCIDENCE)

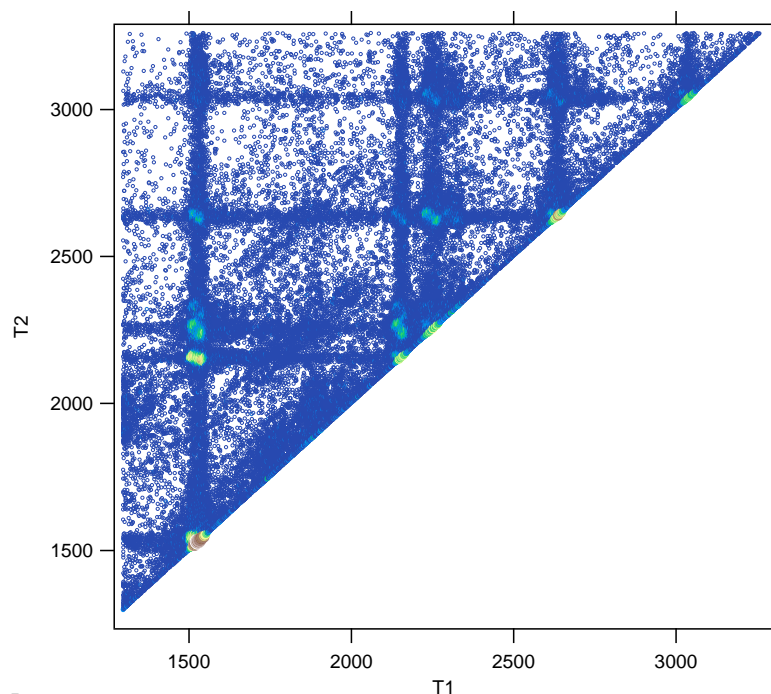
En la Tabla 7.6 se presentan los valores de las pendientes experimentales y la abundancia relativa de cada coincidencia obtenida en los espectros PEPICO, medidos en las energías fotónicas correspondientes a la excitación de electrones desde los niveles internos Cl 2p, S 2s y O 1s.

**Tabla 7.6.** Intensidades relativas para las islas de dobles coincidencias obtenidas de los espectros PEPICO en función de la energía fotónica (en eV) para el  $\text{ClSO}_2\text{OSO}_2\text{Cl}$ .

Coincidencia	% Intensidad relativa		
	212,0	234,0	535,0
$\text{Cl}^+/\text{SO}_2^+$	1,5	0,8	3,8
$\text{Cl}^+/\text{SO}^+$	6,0	7,7	11,9
$\text{S}^+/\text{SO}^+$	1,1	0,5	2,4

$\text{S}^+/\text{Cl}^+$	10,0	11,3	15,3
$\text{O}^+/\text{SO}^+$	6,6	5,1	7,3
$\text{O}^+/\text{Cl}^+$	36,3	33,3	21,9
$\text{O}^+/\text{S}^+$	38,6	41,2	37,4

Las coincidencias correspondientes a la llegada de dos iones atómicos fueron las más intensas. Por ejemplo cuando la energía fotónica es de 212,0 eV, la isla de coincidencia para los iones  $\text{O}^+/\text{S}^+$  presentó la mayor intensidad (38,6 %), seguida por la coincidencia entre  $\text{O}^+/\text{Cl}^+$  con una intensidad de 36,3 %. Las coincidencias conteniendo el fragmento  $\text{SO}^+$  se presentaron en mayor proporción que fragmentaciones conteniendo cualquier otro fragmento. En la Figura 7.13 se muestra el espectro PEPIPICO obtenido a 535,0 eV.



**Figura 7.13.** Espectro PEPIPICO medido a 535,0 eV.

## Mecanismos de fotofragmentación

A continuación se muestran los procesos de fotofragmentación propuestos para la especie doblemente cargada  $\text{ClSO}_2\text{OSO}_2\text{Cl}^{2+}$ .

Se dedujeron los procesos de fotofragmentación más probables para cada coincidencia. En la Tabla 7.7 se presentan los posibles mecanismos que fueron derivados de la interpretación de las pendientes experimentales de cada isla.

**Tabla 7.7.** Mecanismos de fragmentación propuestos para la molécula  $\text{ClSO}_2\text{OSO}_2\text{Cl}$ .

$\alpha$ exp	Coincidencia	Mecanismos propuestos	Denominación	$\alpha$ teórica
-1	$\text{Cl}^+/\text{SO}_2^+$	• $\text{ClSO}_2\text{OSO}_2\text{Cl}^{2+} \rightarrow \text{ClSO}_2\text{OSO}_2^{2+} + \text{Cl}$	IV-DCS	-1
		$\text{ClSO}_2\text{OSO}_2^{2+} \rightarrow \text{ClSO}_2^{2+} + \text{OSO}_2$		
		$\text{ClSO}_2^{2+} \rightarrow \text{Cl}^+ + \text{SO}_2^+$	III-DCS	-1
		• $\text{ClSO}_2\text{OSO}_2\text{Cl}^{2+} \rightarrow \text{ClSO}_2\text{O} + \text{ClSO}_2^{2+}$		
-1	$\text{Cl}^+/\text{SO}^+$	$\text{ClSO}_2^{2+} \rightarrow \text{Cl}^+ + \text{SO}_2^+$	IV-DCS	-1
		• $\text{ClSO}_2\text{OSO}_2\text{Cl}^{2+} \rightarrow \text{ClSO}_2^{2+} + \text{OSO}_2\text{Cl}$		
		$\text{ClSO}_2^{2+} \rightarrow \text{ClSO}^{2+} + \text{O}$	III-DCS	-1
		$\text{ClSO}^{2+} \rightarrow \text{Cl}^+ + \text{SO}^+$		
		• $\text{ClSO}_2\text{OSO}_2\text{Cl}^{2+} \rightarrow \text{ClSO}_2\text{O} + \text{SOCl}^{2+}$	IV-SDDCS	-0,6
		$\text{SOCl}^{2+} \rightarrow \text{SO}^+ + \text{Cl}^+$		
		• $\text{ClSO}_2\text{OSO}_2\text{Cl}^{2+} \rightarrow \text{ClSO}_2 + \text{OSO}_2\text{Cl}^{2+}$	IV-SDDCS	-0,6
		$\text{OSO}_2\text{Cl}^{2+} \rightarrow \text{OSO}_2^+ + \text{Cl}^+$		

		$\text{OSO}_2^+ \rightarrow \text{O}_2 + \mathbf{SO}^+$ $\bullet \text{ClSO}_2\text{OSO}_2\text{Cl}^{2+} \rightarrow \text{ClSO}_2\text{OSO}_2^+ + \text{Cl}^+$ $\text{ClSO}_2\text{OSO}_2^+ \rightarrow \text{SO}_2^+ + \text{ClSO}_2\text{O}$ $\text{SO}_2^+ \rightarrow \text{SO}^+ + \text{O}$	IV-SD	-0,3
-1,1	$\mathbf{S}^+/\mathbf{SO}^+$	$\bullet \text{ClSO}_2\text{OSO}_2\text{Cl}^{2+} \rightarrow \mathbf{S}^+ + \mathbf{SO}^+ + \text{F. N.}$ $\bullet \text{ClSO}_2\text{OSO}_2\text{Cl}^{2+} \rightarrow \text{ClSO}_2^+ + \text{OSO}_2\text{Cl}^+$ $\text{ClSO}_2^+ \rightarrow \mathbf{S}^+ + \text{ClO}_2$ $\text{OSO}_2\text{Cl}^+ \rightarrow \mathbf{SO}^+ + \text{ClO}_2^+$	Concertado IV- CSD	-1 1,3
-1,5	$\mathbf{S}^+/\mathbf{Cl}^+$	$\bullet \text{ClSO}_2\text{OSO}_2\text{Cl}^{2+} \rightarrow \text{ClSO}_2^{2+} + \text{OSO}_2\text{Cl}$ $\text{ClSO}_2^{2+} \rightarrow \text{SO}_2^+ + \mathbf{Cl}^+$ $\text{SO}_2^+ \rightarrow \mathbf{S}^+ + \text{O}_2$ $\bullet \text{ClSO}_2\text{OSO}_2\text{Cl}^{2+} \rightarrow \text{ClSO}_2^+ + \text{OSO}_2\text{Cl}^+$ $\text{ClSO}_2^+ \rightarrow \mathbf{S}^+ + \text{ClO}_2$ $\text{OSO}_2\text{Cl}^+ \rightarrow \mathbf{Cl}^+ + \text{OSO}_2$ $\bullet \text{ClSO}_2\text{OSO}_2\text{Cl}^{2+} \rightarrow \mathbf{Cl}^+ + \text{SO}_2\text{OSO}_2\text{Cl}^+$ $\text{SO}_2\text{OSO}_2\text{Cl}^+ \rightarrow \text{SO}_2\text{O} + \text{SO}_2\text{Cl}^+$ $\text{SO}_2\text{Cl}^+ \rightarrow \text{ClO}_2 + \mathbf{S}^+$	IV-SDDCS IV-CSD IV-SD	-2,0 -0,9 -5,6
-1,2	$\mathbf{O}^+/\mathbf{SO}^+$	$\bullet \text{ClSO}_2\text{OSO}_2\text{Cl}^{2+} \rightarrow \text{ClO} + \text{SOOSO}_2\text{Cl}^{2+}$ $\text{SOOSO}_2\text{Cl}^{2+} \rightarrow \text{ClSO}_2 + \text{OSO}^{2+}$ $\text{OSO}^{2+} \rightarrow \mathbf{O}^+ + \mathbf{SO}^+$	IV-DCS	-1
-1,2	$\mathbf{O}^+/\mathbf{Cl}^+$	$\bullet \text{ClSO}_2\text{OSO}_2\text{Cl}^{2+} \rightarrow \mathbf{O}^+ + \mathbf{Cl}^+ + \text{F. N.}$ $\bullet \text{ClSO}_2\text{OSO}_2\text{Cl}^{2+} \rightarrow \text{ClSO}_2^{2+} + \text{OSO}_2\text{Cl}$ $\text{ClSO}_2^{2+} \rightarrow \text{ClSO}^+ + \mathbf{O}^+$ $\text{ClSO}^{2+} \rightarrow \mathbf{Cl}^+ + \text{SO}$	Concertado IV-SDDCS	-1 -0,4
-0,5	$\mathbf{O}^+/\mathbf{S}^+$	$\bullet \text{ClSO}_2\text{OSO}_2\text{Cl}^{2+} \rightarrow \text{ClSO}_2^{2+} + \text{OSO}_2\text{Cl}$ $\text{ClSO}_2^{2+} \rightarrow \text{ClSO}^+ + \mathbf{O}^+$ $\text{ClSO}^{2+} \rightarrow \mathbf{S}^+ + \text{ClO}$	IV-SDDCS	-0,4

F. N.= Fragmentos Neutros

III: Ruptura en tres cuerpos

IV: Ruptura en cuatro cuerpos

SD: Decaimiento Secundario

CSD: Decaimiento Secundario en Competencia

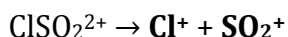
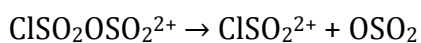
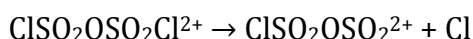
DCS: Separación de Cargas Diferida

SDDCS: Decaimiento Secundario luego de la separación de Cargas Diferida

### Coincidencia entre los iones $\text{Cl}^+$ y $\text{SO}_2^+$

Este mecanismo de fragmentación no presenta elevada intensidad y su pendiente experimental es de -1. Dos mecanismos permitirían interpretar esta fragmentación, ambos explicados mediante una separación de cargas diferida. En el primer caso mostrado en la Tabla 7.7 el mecanismo es de cuatro cuerpos y en el segundo caso es de tres cuerpos. Otro tipo de mecanismos, como decaimientos secundarios, se alejarían mucho de la pendiente experimental y por esto no fueron planteados.

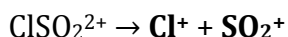
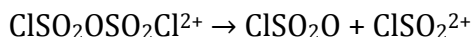
El primer mecanismo planteado es una separación de cargas diferida de cuatro cuerpos. Este mecanismo inicia con la pérdida de un átomo de cloro en la molécula, generando el ión doblemente cargado  $\text{ClSO}_2\text{OSO}_2^{2+}$ , que posteriormente se fragmenta para finalmente, en la última etapa, producir los dos iones en coincidencia  $\text{Cl}^+$  y  $\text{SO}_2^+$  como se muestra en el siguiente esquema.



La pendiente experimental tiene un valor de -1, que está en buena correspondencia con el valor teórico de -1.

Otro mecanismo posible es sería mediante una separación de cargas diferida de tres cuerpos como se muestra abajo. Este mecanismo tiene una pendiente teórica de -1, la cual también es apta para explicar la fragmentación presentada.



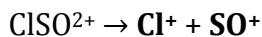
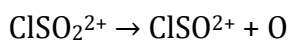
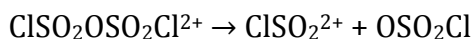


Ambos mecanismos presentan buena correlación entre las pendientes experimental y teórica, por lo cual no se puede establecer una ruta de fragmentación única.

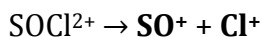
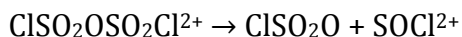
### Coincidencia entre los iones $\text{Cl}^+$ y $\text{SO}^+$

La pendiente experimental de esta coincidencia es -1 y los mecanismos que dan mejor explicación a la fragmentación entre los iones  $\text{Cl}^+$  y  $\text{SO}^+$  son una separación de cargas diferida de cuatro o tres cuerpos, presentando ambos una pendiente calculada de -1, lo cual impide una asignación única para este caso, al igual que en la coincidencia anterior. Se intentaron otros mecanismos que pudieran sugerir otra ruta de fragmentación, pero los valores de pendiente se alejan mucho del valor experimental por lo cual no van a ser discutidos todos los mecanismos son mostrados en la Tabla 7.7.

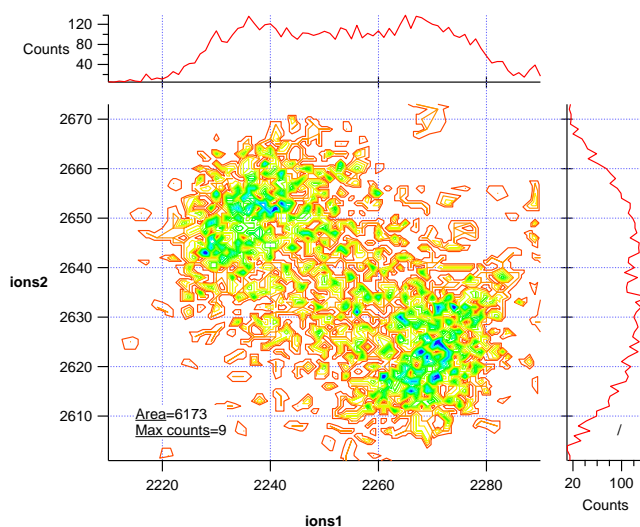
El mecanismo de separación de cargas diferida de cuatro cuerpos inicia con la ruptura del ión molecular doblemente cargado que se fragmenta produciendo la especie  $\text{ClSO}_2^{2+}$ , esta última se fragmenta en una segunda etapa liberando O. Finalmente el ión resultante  $\text{ClSO}_2^{2+}$  se rompe formando los iones  $\text{Cl}^+$  y  $\text{SO}^+$ , el mecanismo se muestra a continuación:



El otro mecanismo posible es una separación de cargas diferida de 3 cuerpos, como se muestra a continuación:



En la Figura 7.14 se muestra la isla de coincidencia entre los iones  $\text{Cl}^+$  y  $\text{SO}^+$ , extraída del espectro PEPIPICO medido a 535,0 eV.



**Figura 7.14.** Gráfico de contorno de la coincidencia entre los iones  $\text{Cl}^+$  y  $\text{SO}^+$ , extraído del espectro PEPIICO medido a 535,0 eV.

### Coincidencia entre los iones $\text{S}^+$ y $\text{SO}^+$

La coincidencia entre los iones  $\text{S}^+$  y  $\text{SO}^+$  se presentó como una isla en forma de paralelogramo con pendiente de -1,1. Esta coincidencia se puede producir mediante la fragmentación simultánea de varios enlaces en la molécula, siendo un mecanismo concertado el que da una mejor interpretación a este proceso.

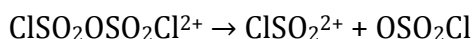
También se intentó un mecanismo de decaimiento secundario en competencia, pero la pendiente de -1,3 se aleja bastante del valor experimental, por lo cual este mecanismo fue descartado. También se intentaron otros mecanismos pero al requerir la ruptura de muchos enlaces en un solo paso se descartaron.

### Coincidencia entre los iones $\text{S}^+$ y $\text{Cl}^+$

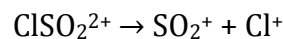
Para esta coincidencia la pendiente experimental es de -1,5. Se buscaron diferentes rutas que permitieran explicar el mecanismo de fragmentación presentado.

Se probaron mecanismos de decaimiento secundario y de decaimiento secundario en competencia de cuatro cuerpos, pero en ambos casos la pendiente calculada se alejó bastante del valor experimental, por lo cual se concluyó que el mecanismo más apropiado para explicar esta coincidencia es un mecanismo de decaimiento secundario luego de la separación de cargas diferida.

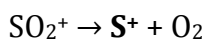
El mecanismo propuesto inicia con la ruptura del ion  $\text{ClSO}_2\text{OSO}_2\text{Cl}^{2+}$  para formar los fragmentos  $\text{ClSO}_2^{2+}$  y  $\text{OSO}_2\text{Cl}$ :



En la segunda etapa el ión  $\text{ClSO}_2^{2+}$  se rompe para dar lugar al ión  $\text{Cl}^+$  y  $\text{SO}_2^+$



El ión  $\text{SO}_2^+$  se rompe finalmente para formar el ión  $\text{S}^+$ , liberando  $\text{O}_2$



El valor de pendiente experimental es de -1,5, valor cercano a la pendiente experimental.

### **Coincidencia entre los iones $\text{O}^+$ y $\text{SO}^+$**

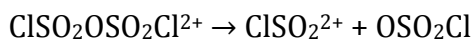
Esta coincidencia fue explicada mediante un mecanismo de separación de cargas diferida. La pendiente teórica tiene un valor de -1, en buen acuerdo con el valor de la pendiente experimental que es -1,2. El mecanismo propuesto inicia con la fragmentación del ión  $\text{M}^{+2}$  liberando  $\text{ClO}$  y formando el ión  $\text{SOOSO}_2\text{Cl}^{2+}$ , este último se fragmenta en una segunda etapa para formar la especie  $\text{ClSO}_2$  sin carga y el ión doblemente cargado  $\text{OSO}_2^{2+}$ . Finalmente en el tercer paso el ión  $\text{OSO}_2^{2+}$  se fragmenta para formar los iones  $\text{O}^+$  y  $\text{SO}^+$ . El mecanismo se muestra en la Tabla 7.7.

### **Coincidencia entre los iones $\text{O}^+$ y $\text{Cl}^+$**

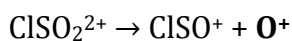
Para esta coincidencia se intentaron varios caminos de fragmentación. Se concluye que la misma podría ser explicada mediante un mecanismo concertado.

Se planteó un mecanismo de decaimiento secundario luego de la separación de cargas diferida, sin embargo el valor de pendiente obtenido no se correspondió con el experimental ya que da un valor de pendiente de -0,4.

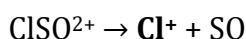
Este mecanismo inicia con la ruptura del enlace S–O central para formar las especies  $\text{OSO}_2\text{Cl}$  y  $\text{ClSO}_2^{2+}$



El fragmento  $\text{ClSO}_2^{2+}$  sigue un camino de ruptura posterior liberando el ión  $\text{O}^+$  y  $\text{ClSO}^+$



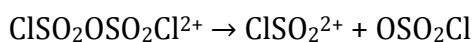
El ión  $\text{ClSO}^+$  se fragmenta finalmente para dar lugar al ión detectado  $\text{Cl}^+$  dejando la especie SO sin carga.



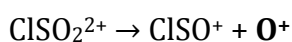
### **Coincidencia entre los iones $\text{O}^+$ y $\text{S}^+$**

El valor de pendiente experimental de esta coincidencia atómica es de -0,5. Se encontró que el mecanismo de fotofragmentación en cuatro cuerpos mediante un decaimiento secundario luego de la separación de cargas diferida relacionó adecuadamente el valor de pendiente experimental con el teórico que es -0,4.

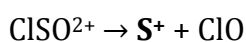
El mecanismo obtenido inicia con la ruptura del enlace S–O central al igual que en el caso anterior para formar las especies  $\text{OSO}_2\text{Cl}$  y  $\text{ClSO}_2^{2+}$



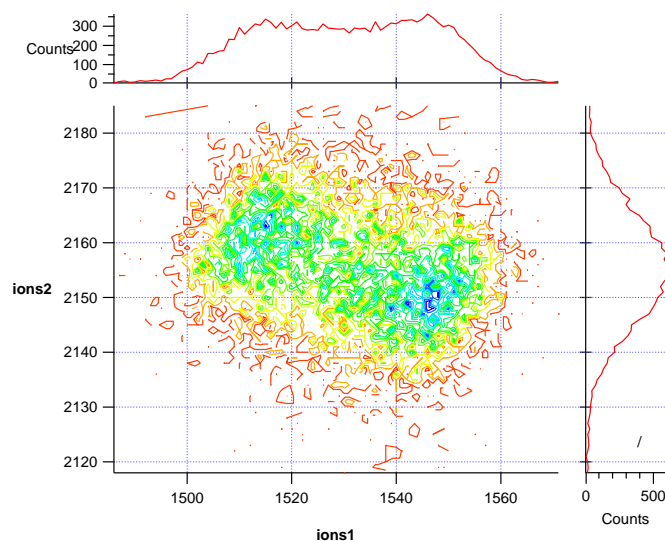
El  $\text{ClSO}_2^{2+}$  sigue el camino de ruptura liberando los iones  $\text{O}^+$  y  $\text{ClSO}^+$



El ión  $\text{ClSO}^+$  se fragmenta finalmente para dar lugar al ión detectado  $\text{S}^+$  dejando la especie ClO sin carga.



La Figura 7.15 muestra la isla de coincidencia experimental para la coincidencia entre  $\text{O}^+$  y  $\text{S}^+$ , espectro medido a 535,0 eV.



**Figura 7.15.** Gráfico de contorno de la coincidencia entre los iones  $\text{O}^+$  y  $\text{S}^+$ , extraído del espectro PEPIICO medido a 535,0 eV.

#### 7. 4. Referencias bibliográficas

1. Moreno Betancourt, A.; Flores Antognini, A.; Erben, M. F.; Cavasso-Filho, R.; Tong, S.; Ge, M.; Della Védova, C. O.; Romano, R. M. Electronic properties of fluorosulfonyl isocyanate,  $\text{FSO}_2\text{NCO}$ : A photoelectron spectroscopy and synchrotron photoionization study. *J. Phys. Chem. A* **2013**, 117, 9179-9188.
2. Liu, F.; Zeng, X.; Wang, W.; Meng, L.; Zheng, S.; Ge, M. F.; Wang, D. Photoelectron spectra and electronic structures of some chlorosulfonyl pseudohalides. *Spectrochim. Acta Part A*. **2006**, 63, 111–116.
3. *Origin Pro v.7.0*. OriginLab. Hampton M.A (2009)
4. Chadwick, D.; Frost, D. C.; Herring, F. G.; Katrib, A.; McDowell, C. A. McLean, R. A. N. Photoelectron spectra of sulfonyl and thionyl halides. *Can. J. Chem.* **1973**, 51, 1983- 1905.

5. Hitchcock, A. P.; Bodeur, S.; Tronc, M. Sulfur and chlorine K-shell X-ray absorption spectra of SCl<sub>2</sub>, S<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>, SOCl<sub>2</sub> and SO<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>. *Chem. Phys.* **1987**, 115, 93-101.
6. Moreno Betancourt, A.; Flores Antognini, A.; Erben, M. F.; Cavasso-Filho, R.; Tong, S.; Ge, M.; Della Védova, C. O.; Romano, R. M. Electronic Properties of Fluorosulfonyl Isocyanate, FSO<sub>2</sub>NCO: A Photoelectron Spectroscopy and Synchrotron Photoionization Study. *J. Phys. Chem. A.* **2013**, 117, 9179–9188.

---

## CONCLUSIONES

El objetivo principal de este trabajo de Tesis se centró en el estudio fotoquímico y electrónico de compuestos conteniendo grupos  $\text{SO}_x$  ( $X = 2, 3$ ) y átomos halógenos.

En la ruta para explorar los diversos procesos fotoquímicos se emplearon varias metodologías experimentales como por ejemplo fotoquímica de especies aisladas en matrices de gases inertes, fotoquímica en fase gaseosa, espectroscopía fotoelectrónica y técnicas derivadas de la utilización de la radiación sincrotrón. También se utilizaron técnicas computacionales y se establecieron relaciones con estudios reportados anteriormente. El trabajo fue dividido en dos grandes partes, preparación, propiedades y estudios conformacionales para las especies  $\text{ClSO}_2\text{OSO}_2\text{Cl}$  y  $\text{ClC}(\text{O})\text{OSO}_2\text{Cl}$  y estudios derivados de la utilización de luz sincrotrón para los compuestos  $\text{FSO}_2\text{NCO}$ ,  $\text{ClSO}_2\text{NCO}$ ,  $\text{ClC}(\text{O})\text{OSO}_2\text{CF}_3$  y  $\text{ClSO}_2\text{OSO}_2\text{Cl}$ .

Las especies conteniendo el grupo  $\text{SO}_2$  han sido escasamente estudiadas mediante las técnicas derivadas de la luz sincrotrón aquí utilizadas. Todas las moléculas estudiadas en esta Tesis tienen en común la presencia del grupo  $-\text{SO}_2-$ , por lo que las conclusiones se enfocarán en principio en relación a este grupo.

- Estudios conformacionales del compuesto  $\text{ClSO}_2\text{OSO}_2\text{Cl}$

Inicialmente se encaró el estudio de las diferentes opciones conformacionales del  $\text{ClSO}_2\text{OSO}_2\text{Cl}$ , aspecto fundamental para el análisis

experimental. Estos análisis permitieron encontrar las diferentes estructuras de menor energía, así como el mínimo global.

El compuesto  $\text{ClSO}_2\text{OSO}_2\text{Cl}$  estudiado se caracteriza por presentar una estructura con una geometría definida principalmente por dos ángulos diedros simétricos  $\phi_1 \text{ Cl-S-O-S}$  y  $\phi_2 \text{ S-O-S-Cl}$ , correspondientes a ambos extremos de la molécula. Las espectroscopias empleadas y el soporte de los cálculos químico cuánticos permitieron determinar un equilibrio conformacional entre 3 conformeros. Las conformaciones adoptadas por este compuesto se resumen en la Tabla 8.1.

**Tabla 8.1.** Conformaciones adoptadas por el compuesto  $\text{ClSO}_2\text{OSO}_2\text{Cl}$ .

<i>gauche-gauche</i>	<i>anti-gauche</i>	<i>(-)gauche-gauche</i>
$\phi_1 \text{ X-S-O-S} \approx 80^\circ$	$\phi_1 \text{ X-S-O-S} \approx 160^\circ$	$\phi_1 \text{ X-S-O-S} \approx 110^\circ$
$\phi_2 \text{ S-O-S-Y} \approx 80^\circ$	$\phi_2 \text{ S-O-S-Y} \approx 85^\circ$	$\phi_2 \text{ S-O-S-Y} \approx 68^\circ$
$\text{C}_2$	$\text{C}_1$	$\text{C}_1$

La conformación preferida por este compuesto es la *gauche-gauche*. Los estudios conformacionales presentados en este trabajo, así como los resultados de la literatura permitieron confirmar la preferencia *gauche* para los diedros de la forma  $\phi \text{ X-S-O-S}$  como se puede ver en la tabla comparativa. En la Tabla 8.2 se comparan los valores de los ángulos diedros estudiados de forma teórica y experimental en fase gaseosa mediante difracción de electrones para diferentes compuestos conteniendo el grupo  $-\text{SO}_2-$ . Se indican en negritas las moléculas estudiadas teóricamente en este trabajo.



**Tabla 8.2.** Comparación de los ángulos de torsión X–S–O–Y teóricos y experimentales utilizando difracción de electrones en fase gas para distintos compuestos conteniendo el grupo SO<sub>2</sub> en su estructura.

Molécula	$\phi$ X–S–O–Y	Ángulo Teórico	Ángulo Experimental	Conformación preferida	Ref.
ClOSO <sub>2</sub> F	$\phi$ Cl–S–O–F	$\approx 70^\circ$	69(7) $^\circ$	<i>gauche</i>	1
FOSO <sub>2</sub> F	$\phi$ F–S–O–F	$\approx 70^\circ$	73(3) $^\circ$	<i>gauche</i>	1
<b>ClSO<sub>2</sub>OSO<sub>2</sub>Cl</b>	$\phi_1$ Cl–S–O–S	$\approx 80^\circ$	En estudio	<i>gauche</i>	Capítulo
	$\phi_2$ S–O–S–Cl	$\approx 80^\circ$		<i>gauche</i>	2
FSO <sub>2</sub> OSO <sub>2</sub> F	$\phi_1$ F–S–O–S		$\phi_1$ 54(3) $^\circ$	<i>gauche</i>	2
	$\phi_2$ S–O–S–F		$\phi_2$ 74(2) $^\circ$	<i>gauche</i>	
CF <sub>3</sub> OSO <sub>2</sub> Cl	$\phi$ C–O–S–Cl	$\approx 90^\circ$	94(3) $^\circ$	<i>gauche</i>	3
<b>ClC(O)OSO<sub>2</sub>Cl</b>	$\phi$ C–O–S–C	$\approx 70^\circ$	En estudio	<i>gauche</i>	Capítulo 3
CH <sub>3</sub> OSO <sub>2</sub> CF <sub>3</sub>	$\phi$ C–O–S–C	$\approx 94^\circ$	89(7) $^\circ$	<i>gauche</i>	4
CF <sub>3</sub> OSO <sub>2</sub> CF <sub>3</sub>	$\phi$ C–O–S–C	$\approx 108^\circ$	119(18) $^\circ$	<i>gauche</i>	5
CH <sub>3</sub> OSO <sub>2</sub> CH <sub>3</sub>	$\phi$ C–O–S–C	180 $^\circ$	No reportado	<i>anti</i>	6
CH <sub>3</sub> SO <sub>2</sub> OCH <sub>2</sub> CH <sub>3</sub>	$\phi$ C–O–S–C	180 $^\circ$	No reportado	<i>anti</i>	7
CF <sub>3</sub> SO <sub>2</sub> OCH <sub>2</sub> CF <sub>3</sub>	$\phi$ C–O–S–C	$\approx -107^\circ$	No reportado	<i>gauche</i>	8
CF <sub>3</sub> SO <sub>2</sub> OCH <sub>2</sub> CH <sub>3</sub>	$\phi$ C–O–S–C	$\approx 92^\circ$	No reportado	<i>gauche</i>	9
CCl <sub>3</sub> SO <sub>2</sub> OCH <sub>2</sub> CF <sub>3</sub>	$\phi$ C–O–S–C	$\approx -113^\circ$	No reportado	<i>gauche</i>	10
ClC(O)OSO <sub>2</sub> CF <sub>3</sub>	$\phi$ C–O–S–C	180 $^\circ$	180 $^\circ$	<i>anti</i>	11
FC(O)OSO <sub>2</sub> CF <sub>3</sub>	$\phi$ C–O–S–C	180 $^\circ$	180 $^\circ$	<i>anti</i>	12

- Comparación de los espectros vibracionales para compuestos conteniendo el grupo –SO<sub>2</sub>–

Se realizaron estudios vibracionales experimentales y teóricos sobre los compuestos ClSO<sub>2</sub>OSO<sub>2</sub>Cl y ClC(O)OSO<sub>2</sub>Cl. Se analizaron los espectros IR, Raman y para el ClSO<sub>2</sub>OSO<sub>2</sub>Cl se realizó el estudio de matrices de gases inertes asignando las

bandas para cada confórmero. Se emplearon diferentes criterios en la asignación vibracional, incluyendo cálculos teóricos y referencias bibliográficas.

**Tabla 8.3.** Comparación de los números de ondas vibracionales (en  $\text{cm}^{-1}$ ) de los modos normales asignados a los estiramientos y deformación del grupo  $\text{SO}_2$  en diferentes compuestos reportados, medidos en fase gaseosa.

Molécula	$\nu_{\text{as}} \text{SO}_2$	$\nu_{\text{s}} \text{SO}_2$	$\delta \text{SO}_2$	Referencia
$\text{ClOSO}_2\text{F}$	1485	1246	571	1
$\text{FOSO}_2\text{F}$	1502	1252	525	1
<b><math>\text{ClSO}_2\text{OSO}_2\text{Cl}</math></b>	1470-1459	1224-1201	502	capítulo 2 y <sup>13</sup>
$\text{ClSO}_2\text{OSO}_2\text{F}$	1493-1467	1255-1214		En estudio
$\text{FSO}_2\text{OSO}_2\text{F}$	1510-1494	1271-1249	557	En estudio
<b><math>\text{ClC(O)OSO}_2\text{Cl}</math></b>	1462	1223-1201	535-604	Capítulo 3
$\text{ClC(O)OSO}_2\text{CF}_3$	1464	1210	492	14
$\text{FC(O)OSO}_2\text{CF}_3$	1469	1235	494	12
$\text{ClSO}_2\text{OOSO}_2\text{Cl}$	1463	1222 - 1205	613	15
$\text{FSO}_2\text{OOSO}_2\text{F}$	1498	1248	598	16
$\text{FSO}_2\text{NCO}$	1470	1236	530	17
$\text{ClSO}_2\text{NCO}$	1442	1202	595	18
$\text{CCl}_3\text{SO}_2\text{OCH}_2\text{CF}_3$	1432	1207	529	10
$\text{CF}_3\text{SO}_2\text{OCl}$	1467	1231	573	3
$\text{CF}_3\text{SO}_2\text{OCF}_3$	1469	1139	606	5
$\text{CF}_3\text{SO}_2\text{OH}$	1456	1277	621	19

La Tabla 8.3 permite analizar de manera comparativa la dependencia de la posición de las bandas con respecto a los átomos enlazados al grupo  $\text{SO}_2$ . Las moléculas elegidas muestran valores cercanos para los tres modos comparados entre sí, sin embargo se puede ver como al incrementar la electronegatividad de los sustituyentes se genera el aumento de los valores de números de ondas.

- Estudios electrónicos
  - Estructura electrónica de compuestos conteniendo el grupo  $-\text{SO}_2-$

El primer potencial de ionización obtenido experimentalmente para el  $\text{ClSO}_2\text{OSO}_2\text{Cl}$  fue comparado con especies relacionadas. A pesar que la resolución experimental del espectro no permite la observación de diferencias que puedan ser asignadas a cada orbital involucrado, se propuso una asignación tentativa de las diferentes bandas presentes. La primer banda en el espectro PES fue asignada al orbital HOMO, el cual puede ser visualizado como un par de electrones libres formalmente localizados sobre el átomo de oxígeno  $n_{\text{O}} (s=0)$ .

**Tabla 8.4.** Comparación de las energías de ionización experimentales (en eV) de diferentes moléculas conteniendo el grupo  $\text{SO}_2$ .

Molécula	Potencial de Ionización (eV)	Referencia
$\text{SO}_2$	12,50	20
$\text{SO}_2\text{Cl}_2$	12,41	20
$\text{SO}_2\text{F}_2$	13,55	20
$\text{SOCl}_2$	11,30	20
$\text{SOF}_2$	12,60	20
$\text{ClSO}_2\text{NCO}$	12,02	21
$\text{ClSO}_2\text{N}_3$	11,43	21
$\text{ClSO}_2\text{OSO}_2\text{Cl}$	12,25	Capítulo 7
$\text{FSO}_2\text{NCO}$	12,30	22
$\text{ClC(O)OSO}_2\text{CF}_3$	12,36	23

- Estudios derivados de la utilización de radiación sincrotrón

El amplio rango de energías disponibles en el sincrotrón de Campinas permitió obtener información relacionada con los niveles electrónicos de valencia así como de los electrones internos.

- Estudios en la capa de valencia

Los estudios mediante técnicas de coincidencia PEPICO empleando radiación sincrotrón de baja energía permitieron indagar sobre la fotoionización y fotodisociación de diferentes compuestos relacionados. Se determinaron los principales caminos fotoquímicos en zonas de energía de valencia entre  $\approx 12$  eV y hasta 21 eV.

**Tabla 8.5.** Comparación de los diferentes mecanismos de fragmentación presentados en la zona de energía de valencia para los compuestos estudiados en esta Tesis.

Molécula	Mecanismo de fragmentación principal
$\text{ClSO}_2\text{NCO}$	$\text{ClSO}_2\text{NCO}^{+\bullet} \rightarrow \text{Cl}^\bullet + \text{SO}_2\text{NCO}^+$
$\text{FSO}_2\text{NCO}$	$\text{FSO}_2\text{NCO}^{+\bullet} \rightarrow \text{FSO}_2^+ + \text{NCO}^\bullet$
$\text{ClSO}_2\text{OSO}_2\text{Cl}$	$\text{ClSO}_2\text{OSO}_2\text{Cl}^{+\bullet} \rightarrow \text{ClSO}_2^+ + \text{OSO}_2\text{Cl}^\bullet$
$\text{ClC(O)OSO}_2\text{CF}_3$	$\text{ClC(O)OSO}_2\text{CF}_3^{+\bullet} \rightarrow \text{ClC(O)}^+ + \text{OSO}_2\text{CF}_3^\bullet$ y
	$\text{ClC(O)OSO}_2\text{CF}_3^{+\bullet} \rightarrow \text{ClC(O)OSO}_2^+ + \text{CF}_3^\bullet$

Es interesante comparar el comportamiento de las especies  $\text{XSO}_2\text{NCO}$  (con  $\text{X} = \text{F}, \text{Cl}$ ) al ser sometidas a radiación de diferente energía. En el caso de radiación no ionizante, como en las experiencias descritas en la Referencia 24 en las que matrices de estos compuestos en Ar sólido fueron expuestas a luz con longitudes de ondas entre 800 y 200 nm (energías entre 1,5 y 6,2 eV), se observó un comportamiento diferente para cada una de estas moléculas. Mientras que el  $\text{FSO}_2\text{NCO}$  resultó prácticamente fotoestable, el análogo clorado,  $\text{ClSO}_2\text{NCO}$ , fotolizó cuantitativamente para dar un complejo 1:1 entre  $\text{SO}_2$  y  $\text{ClNCO}$ . Cuando estos compuestos fueron sometidos a radiación ionizante, en el rango de energías entre

12 y 21 eV, también se observaron comportamientos diferentes. El principal mecanismo de fotofragmentación del  $\text{ClSO}_2\text{NCO}$  condujo a la formación del fragmento  $\text{SO}_2\text{NCO}^+$ , con la consecuente formación de un átomo de Cl. En el caso del  $\text{FSO}_2\text{NCO}$  la especie más abundante fue el  $\text{FSO}_2^+$ . El análisis conjunto de estas experiencias puede ser interpretado a partir de la diferente estabilidad del enlace X–S para cada uno de los halógenos, lo que se ve reflejado también en el orden de los orbitales moleculares de valencia para estas dos moléculas. La posibilidad de romper el enlace Cl–S con radiación no ionizante, generando un átomo de Cl reactivo, puede ser interpretado como el iniciador de la fotólisis del  $\text{ClSO}_2\text{NCO}$  en matriz de Ar. La estabilidad fotoquímica del  $\text{FSO}_2\text{NCO}$  puede ser explicada mediante la mayor estabilidad del enlace F–S. Un comportamiento similar fue encontrado para otras moléculas, como por ejemplo  $\text{XC}(\text{O})\text{SCH}_3$ , con X = F, Cl.<sup>25-28</sup>

- Estructura electrónica de las capas de carozo atómico

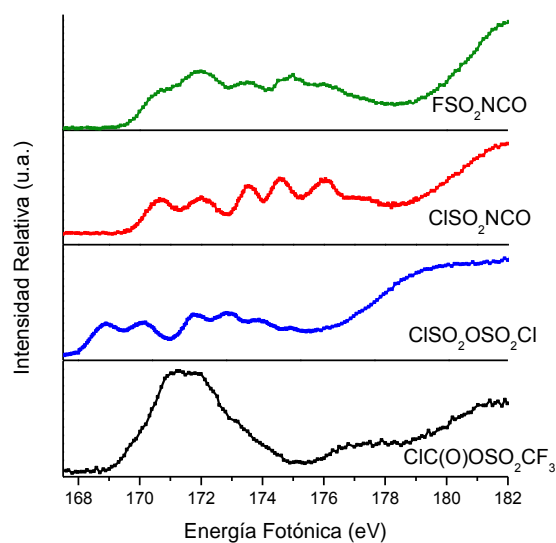
La discusión de resultados sobre las capas internas de las diferentes moléculas se enfocará en aquellos átomos en común para el grupo  $-\text{SO}_2-$ . Se comparan entonces los resultados para las zonas de energía de los electrones S 2p y 2s y O 1s (Tabla 8.6 y Figura 8.1 y 8.2). También serán discutidas algunas de las rutas de fotofragmentación más relevantes encontradas.

**Tabla 8.6.** Transiciones electrónicas (eV) medidas a partir de los espectros de rendimiento total de iones para diferentes compuestos estudiados.

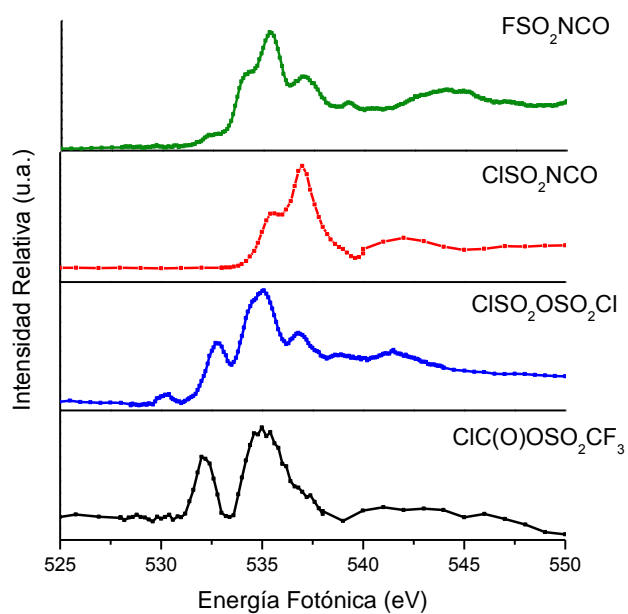
Molécula	S 2p	S 2s	O 1s
$\text{FSO}_2\text{NCO}$	171,0		535,3
	172,4		536,9
	175,2	237,1 EI	539,2
	176,2		544,1
	177,2		544 EI
	183,2 EI		
$\text{ClSO}_2\text{NCO}$	170,3	238,7 EI	536,9
	171,6		535,4

	173,2		543 EI
	174,2		
	175,6		
	176,9		
	181,9 EI		
			532,2
ClC(O)OSO <sub>2</sub> CF <sub>3</sub>	171,0		535,0
	181,8 EI	234,7 EI	543,0 EI
	168,4,		530,2
	169,8,		532,8
	171,4,		535,0
ClSO <sub>2</sub> OSO <sub>2</sub> Cl	172,3	234,9 EI	536,9
	173,7		538,8
	174,7		541,5
	182,4 EI		557,3 EI

Los espectros de rendimiento total de iones medidos en las zonas correspondientes a las excitaciones electrónicas de los bordes de absorción del S 2p, S 2s y O 1s revelaron las energías a las cuales se producen las transiciones resonantes de estas especies, que fueron interpretadas como transiciones dipolo permitidas que involucran excitaciones de electrones 2p y 2s de los átomos de S y los electrones 1s del O respectivamente hacia orbitales moleculares antienlazantes. Los cálculos teóricos fueron la herramienta que ayudó a interpretar estos espectros. En la zona del S 2p se pudieron obtener señales correspondientes al desdoblamiento espín-órbita 2p<sub>3/2</sub> y 2p<sub>1/2</sub> para las especies FSO<sub>2</sub>NCO, ClSO<sub>2</sub>NCO y ClSO<sub>2</sub>OSO<sub>2</sub>Cl, mientras que para el ClC(O)OSO<sub>2</sub>CF<sub>3</sub> se obtuvo una sola banda, lo cual fue interpretado como un solapamiento de las bandas esperadas.



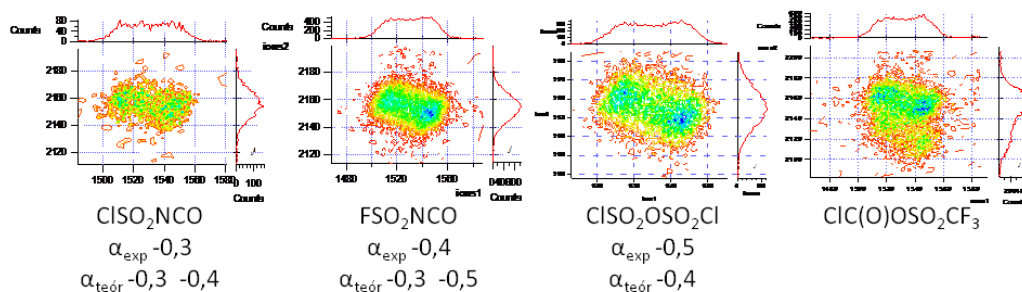
**Figura 8.1.** Espectros TIY en la zona correspondiente a los electrones del azufre 2p para las diferentes especies estudiadas.



**Figura 8.2.** Espectros TIY en la zona correspondiente a los electrones del oxígeno 1s para las diferentes especies estudiadas.

Las propuestas descritas por Eland<sup>29</sup> y Simon<sup>30</sup> permitieron postular una serie de mecanismos de fotofragmentación del ión molecular doblemente cargado, a partir de la forma y la pendiente de las islas de coincidencia de los espectros PEPICO. En la mayoría de los casos se intentaron establecer las principales rutas de fragmentación presentadas.

Como característica en común para todas las moléculas estudiadas los mecanismos de mayor abundancia se dieron entre los iones atómicos  $O^+$  y  $S^+$  con una pendiente experimental de  $\approx -0,4$ , lo cual sugiere que dichos iones pueden ser formados por mecanismos de fotofragmentación similares.



**Figura 8.3.** Gráficos de contorno para la coincidencia entre los iones atómicos  $O^+$  y  $S^+$  extraídas de los espectros PEPICO para los diferentes compuestos estudiados.

El mecanismo de decaimiento secundario luego de la separación de cargas diferida de cuatro cuerpos dio la mejor explicación para las pendientes extraídas de las islas en coincidencia para las moléculas estudiadas. Para el caso del ClC(O)OSO<sub>2</sub>CF<sub>3</sub> la pendiente experimental así como el mecanismo más probable para esta coincidencia no pudieron ser obtenidos debido a que el pico del  $S^+$  ubicado a 32 m/q solapa con el pico correspondiente al  $CF^+$  localizado a 31 m/q.

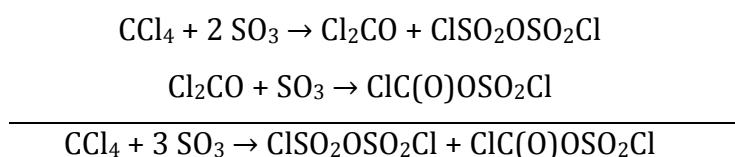


**Tabla 8.7.** Comparación de los diferentes mecanismos de fragmentación presentados en los espectros PEPICO para los compuestos estudiados en esta Tesis.

Molécula	Mecanismo de fragmentación
ClSO <sub>2</sub> NCO	ClSO <sub>2</sub> NCO <sup>2+</sup> → Cl + SO <sub>2</sub> NCO <sup>2+</sup>
	SO <sub>2</sub> NCO <sup>2+</sup> → SONCO <sup>+</sup> + O <sup>+</sup>
	SONCO <sup>+</sup> → ONCO + S <sup>+</sup>
FSO <sub>2</sub> NCO	FSO <sub>2</sub> NCO <sup>2+</sup> → FSO <sub>2</sub> <sup>2+</sup> + NCO
	FSO <sub>2</sub> <sup>2+</sup> → FSO <sup>+</sup> + O <sup>+</sup>
	FSO <sup>+</sup> → S <sup>+</sup> + FO
ClSO <sub>2</sub> OSO <sub>2</sub> Cl	ClSO <sub>2</sub> OSO <sub>2</sub> Cl <sup>2+</sup> → ClSO <sub>2</sub> <sup>2+</sup> + OSO <sub>2</sub> Cl
	ClSO <sub>2</sub> <sup>2+</sup> → ClSO <sup>+</sup> + O <sup>+</sup>
	ClSO <sup>2+</sup> → S <sup>+</sup> + ClO

- Preparación de la especie ClC(O)OSO<sub>2</sub>Cl

El resultado más relevante de este trabajo de Tesis fue la formación de la especie ClC(O)OSO<sub>2</sub>Cl. El compuesto se preparó por dos vías alternas, como subproducto de la reacción entre CCl<sub>4</sub> y SO<sub>3</sub> y por medio de la reacción entre Cl<sub>2</sub>CO y SO<sub>3</sub>. Las preparaciones realizadas permitieron sugerir el mecanismo de formación de esta especie.



Cuando se hacen reaccionar las especies Cl<sub>2</sub>CO y SO<sub>3</sub> por vías fotoquímicas se obtiene SO<sub>2</sub> y CO, mientras que el ClC(O)OSO<sub>2</sub>Cl no es formado.

## Referencias bibliográficas

1. Aubke, F.; Casper, B.; Müller, H. S. P.; Oberhammer, H.; Willner, H. Vibrational spectra and gas phase structures of fluorine fluorosulfate (FOSO<sub>2</sub>F) and chlorine fluorosulfate (ClOSO<sub>2</sub>F). *J. Mol. Struct.* **1995**, 346, 111-120.
2. Hencer, L. J.; Bauer, S. H. The molecular structures of the polysulfuryl fluorides by vapor phase electron diffraction: S<sub>2</sub>O<sub>5</sub>F<sub>2</sub> and S<sub>3</sub>O<sub>8</sub>F<sub>2</sub>. *Can. J. Chem.* **1973**, 51, 2047-2054.
3. Erben, M. F.; Della Védova, C. O.; Boese, R.; Willner, H.; Leibold, C.; Oberhammer, H. Trifluoromethyl Chlorosulfonate, CF<sub>3</sub>OSO<sub>2</sub>Cl: Gas phase and crystal structure, conformation and vibrational analysis studied by experimental and theoretical methods. *Inorg. Chem.* **2003**, 42, 7297-7303.
4. Trautner, F.; Ben Altabef, A.; Fernandez, L. E.; Varetti, E. L. Oberhammer, H. Structure of methyl trifluoromethanesulfonate, CH<sub>3</sub>OSO<sub>2</sub>CF<sub>3</sub>, and conformational properties of covalent sulfonates. *Inorg. Chem.* **1999**, 38, 3051-3055.
5. Tuttolomondo, M. E.; Argañaraz, P. E.; Varetti, E. L.; Hayes, S. A.; Wann, D. A.; Robertson, H. E.; Rankin, D. W. H.; Ben Altabef, A. Gas-phase structure and vibrational properties of trifluoromethyl trifluoromethanesulfonate, CF<sub>3</sub>SO<sub>2</sub>OCF<sub>3</sub>. *Eur. J. Inorg. Chem.* **2007**, 1381-1389.
6. Tuttolomondo, M. E.; Navarro, A.; Peña, T.; Varetti, E. L.; Parker, S. F.; Ben Altabef, A. Conformational and vibrational analysis of methyl methanesulfonate, CH<sub>3</sub>SO<sub>2</sub>OCH<sub>3</sub>. *J. Phys. Chem. A* **2009**, 113, 8401-8408.
7. Tuttolomondo, M. E.; Navarro, A.; Peña, T.; Varetti, E. L.; Ben altabef, A. Theoretical structure and vibrational analysis of ethyl methanesulfonate, CH<sub>3</sub>SO<sub>2</sub>OCH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>. *J. Phys. Chem. A* **2005**, 109, 7946-7956.
8. Tuttolomondo, M. E.; Fernández, L. E.; Navarro, A.; Varetti, E. L.; Ben altabef, A. Experimental and theoretical vibrational study of 2,2,2-trifluoroethyl trifluoromethanesulfonate, CF<sub>3</sub>SO<sub>2</sub>OCH<sub>2</sub>CF<sub>3</sub>. *Spectrochim. Acta Part A* **2004**, 60A, 611-619.

9. Tuttolomondo, M. E.; Navarro, A.; Varette, E. L.; Ben altabef, A. Infrared and Raman spectra of ethyl trifluoromethanesulfonate,  $\text{CF}_3\text{SO}_2\text{OCH}_2\text{CH}_3$ . An experimental and theoretical study. *J. Raman Spectrosc.* **2005**, 36, 427–434.
10. Tuttolomondo, M. E.; Navarro, A.; Varette, E. L.; Ben altabef, A. Infrared and Raman spectra and quantum chemistry calculations for 2,2,2-trifluoroethyl trichloromethanesulfonate,  $\text{CCl}_3\text{SO}_2\text{OCH}_2\text{CF}_3$ . *Spectrochim. Acta Part A.* **2005**, 61, 1011–1019.
11. Trautner, F.; Della Védova, C. O.; Romano, R. M.; Oberhammer, H. Gas phase structure and conformational properties of chlorocarbonyl trifluoromethanesulfonate,  $\text{ClC}(\text{O})\text{OSO}_2\text{CF}_3$ . *J. Mol. Struct.* **2006**, 784, 272–275.
12. Della Védova, C. O.; Downs, A. J.; Novikov, V. P.; Oberhammer, H.; Parsons, S.; Romano, R. M.; Zawadski, A. Fluorocarbonyl Trifluoromethanesulfonate,  $\text{FC}(\text{O})\text{OSO}_2\text{CF}_3$ : Structure and conformational properties in the gaseous and condensed phases. *Inorg. Chem.* **2004**, 43, 4064–4071.
13. Simon, A.; Lehmann, R. Spectroscopic studies on trisulfuryl chloride. Infrared spectrum of disulfuryl chloride. *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1961**, 311, 212–223.
14. Della Védova, C. O.; Downs, A. J.; Moschione, E.; Parsons, S.; Romano, R. M. Chlorocarbonyl trifluoromethanesulfonate,  $\text{ClC}(\text{O})\text{OSO}_2\text{CF}_3$ : Structure and conformational properties in the gaseous and condensed phases. *Inorg. Chem.* **2004**, 43, 8143–8149.
15. Romano, R. M.; Della Védova, C. O. Beckers, H.; Willner, H. Photochemistry of  $\text{SO}_2/\text{Cl}_2/\text{O}_2$  gas mixtures: synthesis of the new peroxide  $\text{ClSO}_2\text{OOSO}_2\text{Cl}$ . *Inorg. Chem.* **2009**, 48, 1906–1910.
16. Qureshi, A. M.; Levchuck, L. E.; Aubke, F. Vibrational spectra of peroxidisulfuryl difluoride  $\text{S}_2\text{O}_6\text{F}_2$  and the halogen derivatives  $\text{FOSO}_2\text{F}$  and  $\text{ClOSO}_2\text{F}$ . *Can. J. Chem.* 1971, 49, 2544–2551.
17. Guirgis, G. A.; Zhou, L.; Gounev, T. K., Durig, J. Vibrational spectra, conformational stability and ab initio calculations of fluorosulfonyl isocyanate. *Vib. Spectrosc.* **1996**, 12, 177–188.
18. Durig, J. R.; Zhou, L.; Gounev, T. K.; Guirgis, G. A. Vibrational spectra, conformational stability and ab initio calculations of chlorosulfonyl isocyanate. *Spectrochim. Acta Part A.* **1997**, 53, 1581–1593.

19. Varetti, E. L. The infrared spectra of trifluoromethanesulphonic acid in different states of aggregation. *Spectrochim Acta*. **1988**, 44A, 733-1988.
20. Chadwick, D.; Frost, D. C.; Herring, F. G.; Katrib, A.; McDowell, C. A. McLean, R. A. N. Photoelectron spectra of sulfuryl and thionyl halides. *Can. J. Chem.* **1973**, 51, 1983- 1905.
21. Liu, F.; Zeng, X.; Wang, W.; Meng, L.; Zheng, S.; Ge, M. F.; Wang, D. Photoelectron spectra and electronic structures of some chlorosulfonyl pseudohalides. *Spectrochim. Acta Part A*. **2006**, 63, 111–116.
22. Moreno Betancourt, A.; Flores Antognini, A.; Erben, M. F.; Cavasso-Filho, R.; Tong, S.; Ge, M.; Della Védova, C. O.; Romano, R. M. Electronic properties of fluorosulfonyl isocyanate, FSO<sub>2</sub>NCO: A photoelectron spectroscopy and synchrotron photoionization Study. *J. Phys. Chem. A*. **2013**, 117, 9179–9188.
23. Wang, X. P.; Tong, S. R.; Ge, M. F.; Wang, W. G.; Wang, D. X. Electronic structure and photoionization dissociation studies of chlorocarbonyl trifluoromethanesulfonate, CF<sub>3</sub>SO<sub>3</sub>C(O)Cl. *J. Mol. Struct.* **2012**, 1023, 37-42.
24. Robles, N. L.; Flores Antognini, A.; Romano, R. M. Formation of XNCO species (X = F, Cl) through matrix-isolation photochemistry of XSO<sub>2</sub>NCO molecules. *J. Photochem. Photobiol. A Chem.* **2011**, 223, 194-201.
25. Romano, R. M.; Della Védova, C. O.; Downs, A. J. Matrix photochemistry of the chlorocarbonyl sulfenyl compounds ClC(O)SY, with Y = Cl or CH<sub>3</sub>, *J. Phys. Chem. A*. **2004**, 108, 7179–7187.
26. Romano, R. M.; Della Védova, C. O.; Downs, A. J., Methanesulfenyl fluoride, CH<sub>3</sub>SF, a missing link in the family of sulfenyl halides: Formation and characterization through the matrix photochemistry of methyl thiofluoroformate, FC(O)SCH<sub>3</sub>. *Chem. Eur. J.* **2007**, 13, 8185-8192.
27. Geronés, M.; Erben, M. F.; Ge, M. F.; Cavasso Filho, R.; Romano, R. M.; Della Védova, C. O. A Study of the photodissociation process of ClC(O)SCH<sub>3</sub> using both synchrotron radiation and HeI photoelectron spectroscopy in the valence region. *J. Phys. Chem. A*, **2010**, 114, 8049-8055.
28. Geronés, M.; Erben, M. F.; Cavasso Filho, R.; Romano, R. M.; Della Védova, C. O. Evidences for the formation of an interstellar species, HCS<sup>+</sup>, during the ionic

- fragmentation of methyl thiofluoroformate,  $\text{FC(O)SCH}_3$ , in the 100-1000 eV region. *J. Phys. Chem. A*, **2010**, *114*, 12353-12361.
29. Eland, J. H. D. The dynamics of three-body dissociations of dications studied by the triple coincidence technique PEPIPICO. *Mol. Phys.* **1987**, *61*, 725-745.
30. Simon, M.; Lebrun, T.; Martins, R.; B. de Souza, G. G.; Nenner, I.; Lavollee, M.; Morin, P. Multicoincidence mass spectrometry applied to hexamethyldisilane excited around the Si 2p edge. *J. Phys. Chem.* **1993**, *97*, 5228-5237.

**Publicaciones derivadas de este trabajo de Tesis**

Angélica Moreno Betancourt, Andrea Flores Antognini, Mauricio F. Erben, Reinaldo L. Cavasso-Filho, Carlos O. Della Védova, Rosana M. Romano. Electronic Properties of Fluorosulfonyl Isocyanate,  $\text{FSO}_2\text{NCO}$ : a Photoelectron Spectroscopy and Synchrotron Study. *J. Phys. Chem. A* **2013**, 117 (38), 9179–9188.